

# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES

### DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

---

SÉANCE DU LUNDI 6 JUIN 1887.

PRÉSIDÉE PAR M. JANSSEN.

---

#### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE. — *Recherches sur la densité de l'acide sulfureux à l'état de liquide et de vapeur saturée* ; par MM. L. CAILLETET et E. MATHIAS.

« Nous avons eu l'honneur de faire connaître déjà à l'Académie <sup>(1)</sup> la méthode que nous avons employée pour la détermination de la densité de l'éthylène, du protoxyde d'azote et de l'acide carbonique à l'état de liquide et de vapeur saturée. Afin de généraliser cette méthode, il était nécessaire de l'appliquer à l'étude de corps dont le point critique fût beaucoup plus élevé que celui des gaz que nous avons étudiés. Nous avons choisi dans ce but l'acide sulfureux, dont le point critique est situé au voisinage de  $+156^{\circ}$ .

» *Densité de la vapeur saturée.* — L'appareil que nous avons employé est

---

(1) *Comptes rendus*, t. CII, p. 1202 ; 1886.



le même que celui qui nous a servi dans nos premières recherches; nous avons dû modifier seulement nos procédés de chauffage, de façon à atteindre la température de  $+ 160^{\circ}$  par des élévations successives et à maintenir chacune de ces températures intermédiaires absolument fixe pendant la durée de chaque expérience. Nous avons employé dans ce but un bain d'eau, puis la distillation de corps ayant des points d'ébullition fixes, tels que l'alcool ordinaire, l'alcool amylique, le toluène, le xylène, et enfin les pétroles obtenus par des distillations fractionnées du pétrole brut d'Amérique (1).

» L'acide sulfureux est préparé par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le mercure. Le gaz, lavé dans une petite quantité d'eau, se sèche en traversant une colonne de 2<sup>m</sup> de ponce sulfurique, à l'extrémité de laquelle est fixé, au moyen d'un masticage, le tube laboratoire qui doit contenir le gaz pur et sec.

» Nos recherches exigeant des corps d'une grande pureté, nous nous sommes assurés que de l'acide sulfureux renfermé dans le tube laboratoire ne contenait qu'une trace insignifiante et tout à fait négligeable d'un gaz non absorbable par la potasse. Nous avons fait de nombreuses déterminations de densité avec des échantillons de gaz différents et en opérant avec des appareils en verre de dimensions variées. Voici quelques-uns des nombres que nous avons obtenus :

+ 7,3.....	0,00624	+ 100,6.....	0,0786
+ 16,5.....	0,00858	+ 123,0.....	0,1340
+ 24,7.....	0,0112	+ 130,0.....	0,1607
+ 37,5.....	0,0169	+ 135,0.....	0,1888
+ 45,4.....	0,0218	+ 144,0.....	0,2495
+ 58,2.....	0,0310	+ 152,5.....	0,3426
+ 78,7.....	0,0464	+ 154,9.....	0,4017
+ 91,0.....	0,0626		

» Toutes ces densités sont rapportées à l'eau à  $+ 4^{\circ}$ . Enfin nous avons déterminé avec le plus grand soin le point critique de l'acide sulfureux, et nous avons constaté que le liquide disparaît à  $+ 156^{\circ},0$ , c'est-à-dire à une température un peu supérieure à celle de  $+ 155^{\circ},4$  observée par M. Sajoitchewsky (2). On sait, d'ailleurs, qu'il suffit d'une très petite quantité

(1) Nous remercions M. Friedel de l'obligeance avec laquelle il a mis à notre disposition ses appareils distillatoires.

(2) *Wiedm. Beibl.*, t. IV, p. 704; 1880.



d'air pour abaisser d'une façon sensible la température critique. Les résultats obtenus démontrent que cette méthode s'applique à l'étude des corps à point critique élevé, et son exactitude n'est limitée que par la présence de la vapeur de mercure, dont la tension ne devient sensible qu'au-dessus de 200°.

*Densité de l'acide sulfureux liquide.* — Nous avons employé d'abord le tube en O qui nous avait servi dans nos premières expériences; mais, à raison de la facilité avec laquelle on peut remplir un thermomètre d'acide sulfureux liquide, nous nous sommes servis de la méthode thermométrique pour les recherches que nous publions aujourd'hui.

» Déjà Isidore Pierre <sup>(1)</sup> avait mesuré la dilatation de l'acide sulfureux de — 30° à — 8°; M. Andreeff <sup>(2)</sup> de — 10° à + 40°; de son côté Drion <sup>(3)</sup> avait étudié sa dilatation apparente de 0 à + 130°, en se servant d'un thermomètre métastatique. Ce savant espérait ainsi éliminer l'erreur résultant de la vaporisation du liquide : nos expériences, on le verra, démontrent que la méthode employée par Drion ne fait pas disparaître cette cause d'erreur, surtout aux températures élevées.

» Les thermomètres que nous avons fait construire sont à parois épaisses, de façon à réduire autant que possible l'augmentation du volume sous l'influence de la pression intérieure, et, au point critique, cette augmentation n'est, d'après nos calculs, que d'environ  $\frac{1}{2000}$ , c'est-à-dire qu'elle ne modifie que le quatrième chiffre décimal. Les tubes thermométriques sont soigneusement jaugés et calibrés, les volumes apparents du liquide sont observés au moyen d'une lunette. Le poids total du liquide et de la vapeur est connu par la pesée du thermomètre vide et plein.

» Le côté nouveau de nos recherches consiste dans la correction exacte du poids de la vapeur saturée déduit de l'observation de son volume et de la connaissance de la densité déterminée expérimentalement.

» Nous avons fait plusieurs séries d'expériences dont nous extrayons les nombres suivants :

+	0,0.....	1,4338	+	62,0.....	1,2523
+	21,7.....	1,3757	+	82,4.....	1,1845
+	35,2.....	1,3374	+	102,4.....	1,1041
+	52,0.....	1,2872	+	120,45.....	1,0166

<sup>(1)</sup> *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, p. 336; 1847.

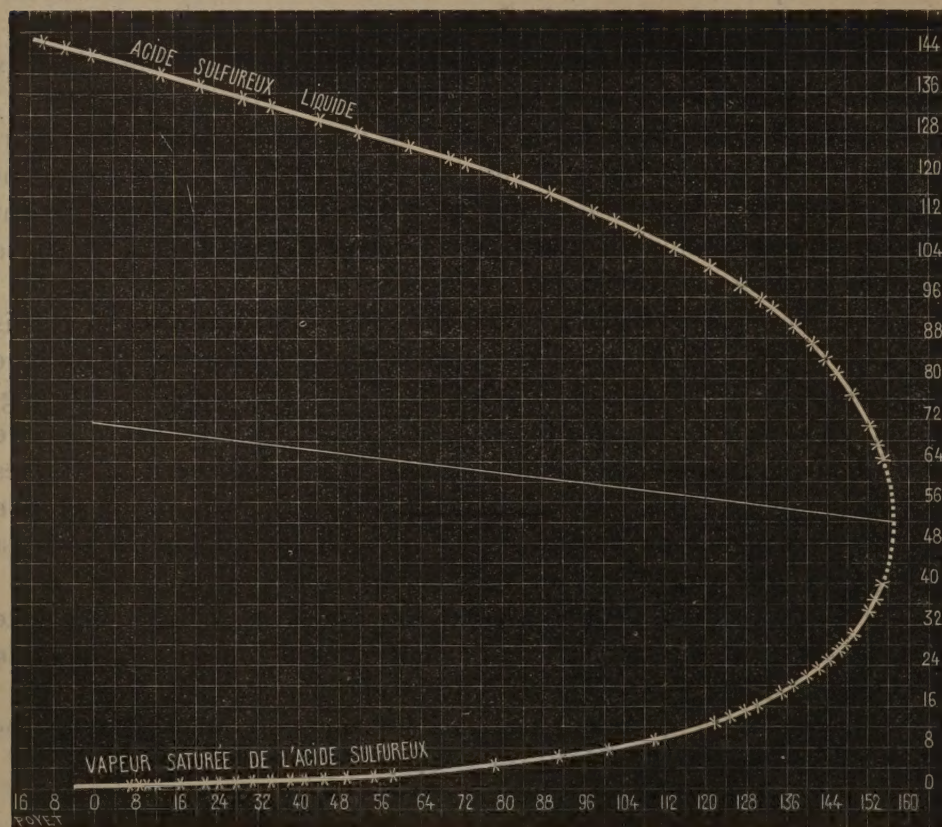
<sup>(2)</sup> *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LVI, p. 317; 1859.

<sup>(3)</sup> *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LVI, p. 1; 1859.



+ 130,30.....	0,9560	+ 151,75.....	0,7317
+ 140,8.....	0,8690	+ 154,3.....	0,6706
+ 146,6.....	0,8065	+ 155,05.....	0,6370

» Si l'on construit les courbes ayant pour abscisses les températures et pour ordonnées les deux sortes de densités, en joignant par un trait les points obtenus, on a deux courbes se raccordant au point critique, ce qui montre bien que la densité du liquide et celle de la vapeur saturée ont une limite commune, contrairement à la conclusion d'Avenarius (<sup>1</sup>).



» La considération du diamètre conjugué des cordes verticales, qui est ici presque rigoureusement rectiligne, permet de déterminer graphiquement ou par le calcul la densité critique, qu'on trouve ainsi = 0,520.

» Nous avons calculé, ainsi que l'avait fait Drion, les coefficients de

(<sup>1</sup>) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Saint-Petersbourg*, 1876-77.



dilatation de l'acide sulfureux liquide au moyen des densités lues sur le tracé graphique; nous avons calculé les coefficients *moyens* de dilatation par la formule

$$\alpha = \frac{\delta_0(\delta - \delta')}{\delta\delta'(t' - t)}$$

qui équivaut à

$$\frac{V' - V}{V_0(t' - t)}$$

» On obtient ainsi :

	$\alpha$
Entre 156,0° et 155,5°.....	0,7371
» 155,5 et 155,0.....	0,2273
» 155,0 et 154,0.....	0,1345
» 154,0 et 153,0.....	0,07721

» Ce Tableau montre avec quelle rapidité croît le coefficient *moyen* de dilatation d'un corps au voisinage du point critique pour atteindre, dans le dernier demi-degré, une valeur égale environ à 200 fois le coefficient de dilatation des gaz, le coefficient *vrai* devenant infini au point critique.

» La connaissance des deux sortes de densités de l'acide sulfureux et celle de la variation de la force élastique maxima mesurée par Regnault entre  $-30^\circ$  et  $+65^\circ$  permettent de calculer la chaleur latente de vaporisation par la formule connue

$$L = \frac{T}{E} (u' - u) \frac{dp}{dt};$$

on trouve ainsi :

0.....	91,2
+ 10.....	88,7
+ 20.....	84,7
+ 30.....	80,5
+ 40.....	75,5
+ 50.....	70,9
+ 60.....	69,0 <sup>(1)</sup>

» M. Sajotchewsky a continué les recherches de Regnault sur la tension de la vapeur de l'acide sulfureux; ses expériences, qui s'étendent de  $+50$  jusqu'au point critique, ne se raccordent pas avec celles de Regnault, car

(<sup>1</sup>) Les résultats de nos calculs sont d'accord avec les nombres obtenus par M. J. Chappuis, qui a mesuré par une méthode calorimétrique la chaleur latente de vaporisation de l'acide sulfureux à zéro.



il y a entre 50° et 60° une différence de 6,5 pour 100 sur la valeur de  $\frac{dp}{dt}$ , et ce désaccord ne permet pas de calculer les chaleurs latentes qui, au lieu de continuer à décroître régulièrement, prennent au contraire des valeurs plus grandes qu'auparavant (1). »

M. BERTRAND, après la lecture de ce Mémoire, présente les observations suivantes :

« J'ai eu l'occasion, comme MM. Cailletet et Mathias, de comparer les résultats obtenus par Regnault sur la tension maxima de la vapeur d'acide sulfureux liquide avec les chiffres proposés par d'autres physiciens.

» Une formule, dont je publierai prochainement la démonstration, représente très exactement les tensions maxima des vapeurs pour tous les liquides et à toutes les températures. Elle contient deux constantes seulement. On a

$$p = G \left( \frac{T - \lambda}{T} \right)^{50}.$$

Si l'on suppose

$$\lambda = 49,459,$$

$$\log G = 7,400259,$$

cette formule reproduit tous les chiffres donnés par Regnault pour l'acide sulfureux, depuis la température - 30° (T = 243) jusqu'à 65° (T = 338). Elle ne s'accorde pas avec les nombres donnés par M. Sajotchewski.

» On peut représenter la tension de la vapeur d'eau par la formule

$$p = G \left( \frac{T - 78,3}{T} \right)^{50};$$

celle de la vapeur d'éther, par

$$p = G \left( \frac{T - 55,4}{T} \right)^{50};$$

celle de la vapeur de sulfure de carbone, par

$$p = G \left( \frac{T - 54,784}{T} \right)^{50};$$

(1) Ces expériences ont été faites au laboratoire de Chimie et de Physique de l'École Normale supérieure.

celle du chlorure de carbone, par

$$p = G \left( \frac{T - 61,667}{T} \right)^{50},$$

celle de l'acide carbonique, par

$$p = G \left( \frac{T - 35}{T} \right)^{50};$$

de l'ammoniaque, par

$$p = G \left( \frac{T - 46,728}{T} \right)^{50};$$

de la vapeur de soufre, par

$$p = G \left( \frac{T - 134,890}{T} \right)^{50},$$

G désignant, dans chacune de ces formules, une constante à déterminer par une valeur particulière de la pression.

» MM. Chappuis et Rivière ont communiqué à l'Académie, dans sa dernière séance, quelques mesures de la tension maxima de la vapeur du cyanogène.

» Les chiffres proposés par ces habiles expérimentateurs donnent une confirmation remarquable de ma formule.

» En acceptant, en effet, les deux mesures extrêmes relatives à la température  $-20^{\circ},7$  ( $T = 252,3$ ) et  $+15^{\circ}$  ( $T = 288$ ), j'ai déterminé les constantes de la formule. On a

$$T = G \left( \frac{T - 47,283}{T} \right)^{50},$$

où

$$\log G = 7,3814321.$$

» MM. Chappuis et Rivière ont fait connaître quatre résultats :

» Pour  $T = +5^{\circ}$  ( $T = 278$ ), l'expérience donne

$$p = 215^{\text{cm}};$$

la formule donne

$$p = 215,16.$$

» Pour  $t = 10^{\circ}$  ( $T = 283$ ), l'expérience donne

$$p = 257^{\text{cm}};$$



( 1570 )

la formule donne

$$p = 258,02.$$

M. Bunsen avait trouvé, pour  $t = 0$ ,

$$p = 180;$$

ce chiffre est accepté par les savants auteurs comme présentant des garanties particulières. La formule, pour  $T = 273$ , donne

$$p = 178,45.$$

» J'ai calculé deux tensions que je serais heureux de voir mesurer directement.

» Pour la température  $-5^{\circ}(268)$ , la formule donne

$$p = 146,7;$$

pour la température  $-10^{\circ}(263)$ ,

$$p = 119,63.$$

» Si MM. Chappuis et Rivière trouvent plus commode, comme il paraît vraisemblable, de mesurer la pression d'abord, puis la température, qu'ils n'auraient pas besoin de choisir, la formule

$$p = G \left( \frac{T - 47,283}{T} \right)^{50}, \quad \log G = 7,3814321,$$

déduite des chiffres donnés par eux, est tellement simple que la vérification sera immédiate.

» On pourrait, à la formule précédente, substituer

$$p = G' \left( \frac{T - 25,923}{T} \right)^{100}$$

avec

$$\log G' = 7,5835612;$$

mais ce ne sont pas deux formules distinctes. Par une singularité algébrique, les deux expressions s'accordent numériquement, entre certaines limites, bien entendu, pour toutes les valeurs de  $T$ .

» Pour  $T = 273$ , par exemple, l'une des formules donne

$$p = 178,4;$$

l'autre,

$$178,04.$$



» Pour  $T = 278$ , l'une donne

$$p = 215,3,$$

l'autre,

$$p = 214,9.$$

» Pour  $T = 263$ , on trouve

$$p = 119,6 \quad \text{et} \quad p = 119,38. »$$

THERMOCHEMIE. — *Chaleurs de combustion*; par MM. **BERTHELOT** et **RECOURA**.

« Nous avons poursuivi l'étude des chaleurs de combustion par la nouvelle méthode de la bombe calorimétrique, en nous attachant à certaines mesures caractéristiques, soit comme contrôle de la méthode, soit comme comparaison avec nos preuves précédentes, soit comme importance des composés mis en expérience. Tels sont : la glucose, le quinon, l'acide benzoïque, l'acide salicylique. Nous avons aussi fait quelques déterminations complémentaires sur la naphthaline, spécialement sur un échantillon apporté par M. Stohmann, qui avait bien voulu venir étudier au Collège de France la nouvelle méthode.

» 1. *Glucose* :  $C^{12}H^{12}O^{12} = 180$ . — Ce corps, fourni déjà comme pur par le commerce, a été purifié de nouveau par des cristallisations dans l'alcool méthylique absolu, conformément au procédé de M. Soxhlet. Son inflammation n'est pas sans quelques difficultés.

» Trois déterminations :

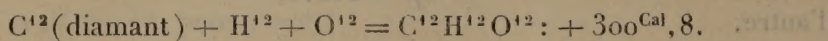
Poids.	$\Delta t.$	Chaleur de combustion rapportée à 1 <sup>er</sup> .	
<sup>gr</sup> 0,8716 .....	<sup>o</sup> 2,249	<sup>Cal</sup> 3,745	} Moyenne : 3 <sup>Cal</sup> ,762
0,9912 .....	2,581	3,784	
1,5326 .....	3,944	3,758	

» Soit, pour 1<sup>mol</sup>,  $C^{12}H^{12}O^{12} = 180^{\text{gr}} : + 677^{\text{Cal}},2$ , à volume constant et à pression constante.

» Ce nombre est sensiblement le même que la chaleur de combustion de la lactose, dans son état isomérique, soit  $680^{\text{Cal}}$  (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6<sup>e</sup> série, t. X, p. 459); il se confond avec la moitié de la chaleur de combustion de la saccharose,  $677^{\text{Cal}},5$ . Il y a donc concordance parfaite entre la nouvelle détermination et celles qui ont été publiées par MM. Berthelot



et Vieille dans le Recueil précédent. On en conclut pour la chaleur de formation de la glucose par les éléments



» Il en résulte que l'union du carbone (diamant) avec les éléments de l'eau (liquide), pour constituer la glucose, absorberait  $- 113^{\text{Cal}}, 2$ .

» Ces chiffres expliquent la chaleur dégagée par la fermentation alcoolique et « la réserve d'énergie immanente aux hydrates de carbone et qui » joue un si grand rôle dans la formation des principes immédiats des êtres » organisés » et dans la production de la chaleur animale (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6<sup>e</sup> série, t. X, p. 463. Voir aussi 4<sup>e</sup> série, t. VI, p. 463; 1865).

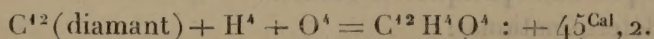
» 2. *Quinon* :  $C^{12}H^4O^4 = 108$ . — Produit fourni par Kahlbaum; purifié au laboratoire par de nouvelles cristallisations dans l'éther :

gr	o	Cal	
1,1580.....	2,977	6,108	} Moyenne : $6^{\text{Cal}}, 102$
1,1547.....	3,969	6,106	
1,2005.....	3,0798	6,092	

» Soit, pour 1 molécule = 108<sup>gr</sup> :  $+ 659^{\text{Cal}}, 02$ , à volume constant et à pression constante.

» Les déterminations qui seront données plus loin, faites avec M. Louguinine, ont donné  $+ 654^{\text{Cal}}, 59$ , l'écart étant attribuable à la difficulté de purifier absolument le quinon. Adoptons la moyenne  $+ 656^{\text{Cal}}, 8$ .

» On en déduit la chaleur de formation



» Il en résulte que l'union du carbone (diamant) avec les éléments de l'eau (liquide)  $2H^2O^2$ , pour constituer le quinon, absorberait  $- 92^{\text{Cal}}, 8$  : absorption bien plus forte proportionnellement que dans la formation de la glucose, où l'union d'un poids d'eau triple,  $6H^2O^2$ , absorberait seulement  $- 113^{\text{Cal}}, 2$ . En passant de la glucose au quinon la séparation de l'eau  $4H^2O^2$  (liquide) dégagerait  $+ 10^{\text{Cal}}, 4$ . Ces nombres ne sont pas sans quelque intérêt, si l'on se rappelle les relations établies par M. Prunier entre la série benzénique et la quercite, matière sucrée congénère des glucoses, les travaux de M. Maquenne sur l'inosite, ainsi que les réactions connues de l'acide quinique, qui se transforme par déshydratation en dérivés quinoniques.

» 3. *Naphtaline* :  $C^{10}H^8 = 138$ . — Cinq déterminations nouvelles, faites



sur un échantillon apporté et purifié spécialement par M. Stohmann, ont donné pour 1<sup>gr</sup> : 9<sup>Cal</sup>,692, 9<sup>Cal</sup>,674, 9<sup>Cal</sup>,692, 9<sup>Cal</sup>,694, 9<sup>Cal</sup>,690. En moyenne : 9<sup>Cal</sup>,688.

» La moyenne des séries antérieures, mesurées par MM. Berthelot, Vieille, Louguinine et Recoura, d'une façon indépendante (ce Recueil, CIV, 879), avait donné 9<sup>Cal</sup>,715. On citera tout à l'heure deux autres séries.

4. *Acide benzoïque* :  $C^{14}H^6O^4 = 122^{gr}$ . — Deux échantillons ont été employés.

» (1) Acide provenant de l'acide hippurique, vendu comme pur et soumis par nous à plusieurs recristallisations dans l'alcool :

1 <sup>gr</sup> , 1493.....	3 <sup>o</sup> , 071	6 <sup>Cal</sup> , 354	} Moyenne : 6 <sup>Cal</sup> , 351.
1 <sup>gr</sup> , 2294.....	3 <sup>o</sup> , 280	6 <sup>Cal</sup> , 349	

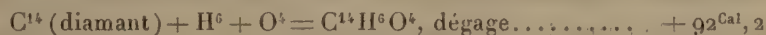
» (2) Acide provenant du benjoin, par sublimation; recristallisé par nous dans l'eau :

1 <sup>gr</sup> , 2538.....	3 <sup>o</sup> , 335	6 <sup>Cal</sup> , 330	} Moyenne : 6 <sup>Cal</sup> , 339.
1 <sup>gr</sup> , 2737.....	3 <sup>o</sup> , 397	6 <sup>Cal</sup> , 348	

» La moyenne des deux séries est 6<sup>Cal</sup>, 345.

» Les déterminations faites avec M. Louguinine (*voir plus loin*) ont donné 6<sup>Cal</sup>, 322, qui ne s'écarte que de 3 millièmes. Moyenne générale des trois séries : 6<sup>Cal</sup>, 337, ce qui fait pour 1<sup>mol</sup> = 122<sup>gr</sup> : + 773<sup>Cal</sup>, 1 à volume constant; + 772<sup>Cal</sup>, 8 à pression constante.

» La formation par les éléments



» La chaleur mise en jeu par la transformation de l'acide benzoïque en benzine



quantité fort petite, négative d'ailleurs comme pour l'acide acétique changé en formène, et comme pour les décompositions pyrogénées en général.

» 5. *Acide salicylique* :  $C^{14}H^6O^6 = 138$ .

1 <sup>gr</sup> , 2230.....	2, 737	5, 320	} Moyenne : + 5, 326.
1, 2900.....	2, 883	5, 326	
1, 1942.....	2, 679	5, 331	

» Pour 1<sup>mol</sup>  $C^{14}H^6O^6 = 138^{gr}$  : + 734, 99, à volume constant et à pression constante.

» D'après la chaleur de transformation de l'acide salicylique ( — 6, 3) en



phénol solide et gaz carbonique, mesurée par MM. Berthelot et Werner (*Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. VII, p. 159), et la chaleur de combustion du phénol, mesurée par MM. Berthelot et Vieille (même Recueil, t. X, p. 453), on aurait :  $+737,1 - 6,3 = 730,8$ . L'écart des deux nombres ne dépasse guère  $\frac{1}{200}$  : concordance satisfaisante pour des valeurs déduites de données si diverses.

» Nous poursuivons ces recherches dans deux directions différentes : d'une part, nous avons commencé à déterminer la mesure de la chaleur de combustion du carbone pur sous ses différents états, mesure qui n'a pas été reprise depuis le temps de Favre et Silbermann, malgré son caractère fondamental pour le calcul des chaleurs de formation des composés organiques. D'autre part, nous allons étendre la nouvelle méthode à la chaleur de combustion des corps liquides et volatils, à l'aide d'un artifice très simple, qui consiste à enfermer ceux-ci, pour les peser, dans de petites ampoules de celluloïde extrêmement légères, et dont la chaleur propre de combustion est facile à déduire. Nous exposerons prochainement ces nouveaux résultats. »

THERMOCHIMIE. — *Chaleurs de combustion*;  
par MM. **BERTHELOT** et **LOUGUINE**.

« Voici des mesures de chaleur de combustion, exécutées avec des matériaux très purs, et avec le plus grand soin, mais au moyen d'une bombe calorimétrique de capacité beaucoup moindre que celle qui est employée au Collège de France. Les unes de ces mesures contrôlent celles effectuées avec les autres appareils, les autres sont nouvelles.

» 1. *Naphtaline* :

Poids.	$\Delta t$ .	Chaleur de combustion pour 1 <sup>gr</sup> .	
gr	°	Cal	
0,3522 .....	3,591	9,7412	Moyenne : 9,7108 (Produit fourni par Kahlbaum.)
0,3456 .....	3,483	9,7093	
0,3466 .....	3,493	9,7088	
0,3439 .....	3,457	9,6839	
0,3348 .....	3,360	9,6713	Moyenne : 9,6813 (Produit fourni par Billaud.)
0,3319 .....	3,332	9,6717	
0,3334 .....	3,362	9,7162	
0,3438 .....	3,460	9,6961	
0,3436 .....	3,443	9,6510	
Moyenne commune .....			9,6961



» La nouvelle série, faite par MM. Berthelot et Recoura, avec un échantillon apporté par M. Stohmann, a donné 9,688 : ce qui ne diffère que d'un millième. La moyenne de nos déterminations antérieures est 9,715.

» En adoptant la moyenne générale  $9^{\text{Cal}},700$ , résultant de 27 déterminations faites avec trois appareils et par trois groupes distincts d'expérimentateurs, on doit être fort près de la vérité.

» Il en résulte pour  $1^{\text{mol}}$  :  $+1241^{\text{Cal}},6$  à volume constant;  $+1242^{\text{Cal}},7$  à pression constante. Pour la chaleur de formation par les éléments :  $-26^{\text{Cal}},7$ .

» 2. *Phénol*. — Kahlbaum. Distillé entre  $182^{\circ}$ - $182^{\circ},5$ .

» Cinq déterminations très concordantes ont donné comme moyenne  $7^{\text{Cal}},7626$ . Mais le produit ne semblant pas absolument pur, nous l'avons de nouveau redistillé; il a passé ensuite à point fixe :  $181^{\circ},0$  (température corrigée) :

Poids.	$\Delta t.$	Chaleur de combustion pour $1^{\text{gr}}$ .	
$^{\text{gr}}$	$^{\circ}$	$^{\text{Cal}}$	
0,2574.....	2,098	7,8051	} Moyenne : $7,816$ .
0,2539.....	2,078	7,8371	
0,2527.....	2,060	7,8057	

» Autre échantillon très pur, donné par M. Beilstein :

$^{\text{gr}}$	$^{\circ}$	$^{\text{Cal}}$	
0,2560.....	2,091	7,8226	} Moyenne : $7^{\text{Cal}},8051$ .
0,2573.....	2,090	7,7824	
0,2524.....	2,055	7,8118	
0,2495.....	2,033	7,8003	
0,2573.....	2,098	7,8082	

Moyenne commune.....  $7^{\text{Cal}},8105$ .

» Les mesures de MM. Berthelot et Vieille, sur un échantillon très pur (*Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. X, p. 453), ont donné  $7^{\text{Cal}},8356$ ; résultat aussi concordant que possible pour un corps si difficile à obtenir dans une absolue pureté.

» 3. *Acide benzoïque*. — Kahlbaum. Recristallisé avec soin. Fond à  $120^{\circ},5$ .

$^{\text{gr}}$	$^{\circ}$	$^{\text{Cal}}$	
0,3512.....	2,314	6,3188	} Moyenne : $6^{\text{Cal}},3221$ .
0,3520.....	2,319	6,3179	
0,3485.....	2,302	6,3339	
0,3531.....	2,326	6,3176	

» MM. Berthelot et Recoura ont obtenu (2 séries)  $6^{\text{Cal}},345$ .

» 4. *Acide cuminique*. Kahlbaum. Recristallisé dans l'alcool.

gr	o	Cal	
0,2510.....	1,980	7,5489	} Moyenne : 7 <sup>Cal</sup> ,5533.
0,2564.....	2,021	7,5455	
0,2656.....	2,096	7,5585	
0,2607.....	2,058	7,5588	
0,2524.....	1,992	7,5549	

» Pour 1<sup>mol</sup> C<sup>20</sup>H<sup>12</sup>O<sup>4</sup> = 164 : + 1239<sup>Cal</sup>,3 à volume constant; 1237,7 à pression constante.

» L'excès sur l'acide benzoïque est 464,9 ou + 155 × 3.

» 5. *Quinon*. — Resublimé. Analyse : C = 66,99; H = 4,05. Théorie : 66,67 et 3,68.

gr	o	Cal	
0,3286.....	2,073	6,0415	} Moyenne : 6 <sup>Cal</sup> ,0613.
0,3160.....	2,007	6,0786	
0,3261.....	2,068	6,0725	
0,3165.....	2,006	6,0668	
0,3186.....	2,013	6,0473	

» MM. Berthelot et Recoura ont obtenu 6,102; résultat concordant dans la mesure de la pureté du quinon, laquelle laisse toujours quelque incertitude.

» 6. *Hydroquinon* : C<sup>12</sup>H<sup>6</sup>O<sup>4</sup> = 110. — Recristallisé.

gr	o	Cal	
0,3449.....	2,229	6,1955	} Moyenne 6 <sup>Cal</sup> ,2295.
0,3468.....	2,256	6,2379	
0,3563.....	2,320	6,2456	
0,3438.....	2,234	6,2288	
0,3586.....	2,326	6,2214	
0,3479.....	2,267	6,2479	

» Pour 1<sup>mol</sup> : 110<sup>gr</sup> + 685<sup>Cal</sup>,24 à volume constant; + 684,9 à pression constante.



On a encore



» D'après l'action du brome, MM. Berthelot et Werner avaient évalué cette quantité à + 43 (*Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. VII, p. 124).



» 7. *Pyrogallol* :  $C^{12}H^6O^6 = 126$ . — Recristallisé dans l'alcool. Analyse :  
 $C = 57,33$ ;  $H = 5,23$ .

gr	"	Cal	
0,3681.....	1,937	5,0346	} Moyenne : $5^{Cal},0262$ .
0,3587.....	1,891	5,0425	
0,3606.....	1,891	5,0156	
0,3427.....	1,797	5,0121	

» Pour  $1^{mol}$  : + 633,3 à volume constant et à pression constante.



On a encore

$C^{12}H^6 \text{ crist.} + O^2 = C^{12}H^6O^2 \text{ crist.....}$	+ 36,6
$C^{14}H^6O^4 \text{ crist.} + O^2 = C^{14}H^6O^6 \text{ crist.....}$	+ 37,8
$C^{12}H^6O^2 \text{ crist.} + O^2 = C^{12}H^6O^4 \text{ hydroquinon.....}$	+ 52,2
$C^{12}H^6O^4 \text{ hydroq.} + O^2 = C^{12}H^6O^6 \text{ pyrogallol.....}$	+ 51,6

» La presque égalité des deux derniers nombres montre la similitude des deux réactions successives qui changent le phénol en hydroquinon et en pyrogallol. Mais le premier groupe de métamorphoses, celles de la benzine en phénol et de l'acide benzoïque en acide salicylique, affecte un caractère un peu différent. Il répond d'ailleurs numériquement au changement du formène en alcool méthylique (*Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. X, p. 453). »

CHIMIE. — *Note sur les produits d'altération de quelques alliages par les acides*;  
 par M. H. DEBRAY.

« Les alliages d'étain et de métaux du platine sont altérables par l'acide chlorhydrique. Celui de platine et d'étain ( $PtSn^4$ ), au contact de l'acide chlorhydrique très étendu (10 fois son volume d'eau), s'attaque lentement et se transforme, après plusieurs jours de contact, en écailles noirâtres ayant l'aspect du graphite. Cette transformation de l'alliage a lieu instantanément, à froid, avec de l'acide concentré, ou, à chaud, avec de l'acide étendu. On obtient les mêmes produits en attaquant directement un culot d'étain tenant platine par de l'acide chlorhydrique concentré ou bouillant. Si la proportion de platine atteint le cinquième du poids de l'alliage, il faut recourir à l'acide concentré et chaud pour que l'alliage s'attaque en totalité.

» Les alliages contenant du rhodium, de l'iridium ou du ruthénium sont moins facilement attaquables par l'acide chlorhydrique; mais, si l'on opère avec l'acide concentré, surtout à chaud, le résidu graphitoïde se forme rapidement.

» Il semblerait que ces résidus graphitoïdes ne doivent contenir que le métal précieux, seul ou allié avec une proportion d'étain assez faible pour donner un alliage capable de résister à l'action de l'acide. On constate cependant dans tous la présence d'une notable proportion d'oxygène et d'eau <sup>(1)</sup>. Ils contiennent aussi de l'étain, mais en proportion d'autant moindre que l'action de l'acide a été prolongée davantage.

» Ces résidus se comportent comme le noir de platine, c'est-à-dire qu'ils s'échauffent plus ou moins dans l'hydrogène et peuvent déterminer l'explosion des mélanges détonants. Le dégagement de chaleur qui se produit au contact de l'hydrogène n'est pas dû seulement à la condensation du gaz dans leurs pores, mais aussi à leur réduction et à la production d'eau qui en est la conséquence. Il est très probable que beaucoup de matières, désignées sous le nom de *noir de platine*, agissent surtout de cette façon. Chauffés dans le vide, ces résidus perdent leur eau, puis déflagrent avec plus ou moins de vivacité, sans dégager d'oxygène, en devenant parfois incandescents. Enfin ils sont plus facilement altérables que le métal précieux qui y est contenu. Ainsi, les résidus, contenant du rhodium, du ruthénium et de l'iridium, sont attaquables par l'eau régale, mais cette action n'est jamais complète. Le résidu de rhodium s'altère même profondément à l'air, quand on l'y sèche. Pour l'obtenir sec et le préserver de l'oxydation, il faut mettre le produit humide, à côté d'un vase à acide sulfurique, sous une cloche où l'on fait le vide et, quand la dessiccation est achevée, laisser rentrer de l'acide carbonique. On peut alors retirer le produit; si l'on faisait rentrer brusquement de l'air dans la cloche, le produit s'échaufferait au point de devenir incandescent.

» La composition de ces corps se détermine de la manière suivante :

» Le résidu, bien lavé et séché dans le vide sec, est pesé dans une nacelle de porcelaine que l'on introduit dans un tube en verre dur où l'on fait le vide avec une machine de Sprengel servant à recueillir les gaz dégagés. Quand le vide est fait, on chauffe la nacelle vers 300°-400°; parfois

---

(<sup>1</sup>) M. Schützenberger a observé, le premier, la présence de l'oxygène dans un produit de l'attaque d'un alliage d'étain et de platine par l'acide chlorhydrique bouillant (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 985).



même au rouge naissant, la matière déflagre avec plus ou moins de vivacité et peut devenir incandescente, comme nous l'avons déjà dit. Il se dégage alors de l'eau avec des traces de gaz (air) retenu malgré le vide dans la matière divisée. L'eau, condensée d'abord sur les parties froides du tube, est absorbée dans un tube à potasse fondue placé entre la pompe à mercure et le tube à expérience. La perte de poids éprouvée dans la déflagration donne donc l'eau combinée.

» Il reste un produit oxydé qui n'est plus catalytique, mais cependant facile à réduire par l'hydrogène au rouge naissant. La perte de poids qu'il éprouve dans ce gaz donne le poids de l'oxygène qu'il contient. Quant à la composition de l'alliage restant, on la détermine en la soumettant au rouge vif, dans un tube de porcelaine, à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique qui enlève l'étain à l'état de chlorure. Le métal aggloméré et brillant reste dans la nacelle.

» Voici la composition de quelques-uns de ces alliages :

	(1).	(2).	(3).	(4).
Eau .....	5,0	4,0	0,6	5,4
Oxygène.....	4,7	5,2	2,2	6,0
Platine.....	47,2	76,2	31,8	50,5
Étain (p.d.).....	43,1	14,6	65,4	38,1
	100,0	100,0	100,0	100,0

(1) Action de HCl concentré et froid sur les lamelles de l'alliage  $PtSn^4$  durant vingt-quatre heures. L'alliage ( $PtSn^4$ ) contient  $Pt = 29,5$ ,  $Sn = 70,5$ .

(2) Action de HCl concentré à l'ébullition sur le même alliage.

(3) Alliage de 1 partie de platine et 10 parties d'étain, coulé dans l'eau et attaqué à froid par HCl étendu. Action incomplète; on a analysé la partie fine détachée de la grenaille.

(4) Même alliage attaqué à chaud par l'acide chlorhydrique étendu.

	(5).	(6).		(7).
Eau .....	2,4	6,0	Eau .....	3,0
Oxygène.....	5,5	12,2	Oxygène.....	
Rhodium.....	24,6	46,7	Iridium.....	50,4
Étain (p.d.)....	67,5	35,1	Étain (p.d.)....	46,6
	100,0	100,0		100,0

(5) Action prolongée de HCl à froid sur l'alliage  $RhSn^3$   $\left\{ \begin{array}{l} Rh = 22, \\ Sn^3 = 78. \end{array} \right.$

(6) Action de l'acide concentré à chaud.

(7) Action de HCl concentré à chaud. On n'a pas déterminé séparément l'oxygène et l'eau. L'alliage  $IrSn^3$  contient  $Ir = 35,9$ ;  $Sn^3 = 64,1$ .

» Le zinc, allié aux métaux de platine, donne, quand on l'attaque par l'acide chlorhydrique dilué, des résidus analogues <sup>(1)</sup>, sans qu'on puisse par l'action ménagée de l'acide obtenir des alliages cristallisés, comparables à ceux de l'étain. Il se forme certainement des alliages de ces métaux avec le zinc; ils cristallisent dans la masse du métal, mais ils ne résistent pas à l'action de l'acide dilué.

» Voici la composition de quelques-uns de ces résidus, qu'on analyse comme ceux de l'étain :

	(1).	(2).	(3).	(4).	(5).
Eau . . . . .	2,5	2,3	0,5	2,5	1,6
Oxygène . . . . .	3,8	3,9	2,2	1,8	2,1
Rhodium . . . . .	60,9	80,1	68,1	80,0	74,0
Zinc (p. d.) . . . . .	32,7	13,7	29,2	15,7	22,3
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

(1) Action de HCl étendu et froid sur l'alliage contenant 6 pour 100 de rhodium.

(2) Action de HCl étendu et froid sur l'alliage contenant 6 pour 100 de ruthénium.

(3) Action de HCl étendu et froid sur l'alliage contenant 6 pour 100 d'iridium.

(4) Action prolongée de l'acide HCl concentré et froid sur l'alliage d'iridium.

(5) Action de l'acide étendu à chaud sur le résidu (3).

» Le résidu de platine et de zinc ne figure pas dans ce Tableau, parce qu'il ne retient pas d'oxygène et d'eau. Il ne déflagre pas non plus dans le vide comme les autres. Celui du rhodium déflagre avec une vivacité extrême. Je rappellerai aussi que ce résidu s'attaque presque intégralement par l'eau régale. C'est un mode de traitement du rhodium, que nous avons indiqué autrefois, H. Sainte-Claire Deville et moi, dans nos premières recherches sur les métaux du platine.

(1) On a souvent pris les résidus laissés par le zinc tenant platine (ou métaux du groupe) pour un métal divisé. On a même indiqué autrefois ce moyen pour obtenir un noir de platine. La propriété catalytique de ce platine tenait probablement à ses impuretés, c'est-à-dire à la présence du rhodium ou de l'iridium; mais il se peut que du zinc impur, tenant des traces de platine, puisse donner un résidu de ce métal contenant de l'oxygène. En 1867, M. Bunsen, dans un beau travail sur le rhodium, fit remarquer le premier la déflagration des résidus contenant tous les métaux du platine; il en avait conclu que ces métaux pouvaient exister sous deux formes isomériques. En 1882 (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1557), j'ai montré que ce résidu complexe contenait une proportion notable de zinc et fait voir que l'alliage du platine et du zinc ne déflagrait pas comme les autres; mais je n'avais pas examiné davantage ces derniers, et je les croyais alors formés, comme celui du platine, par l'union de deux métaux seulement, zinc et métal précieux.



» Il faut nécessairement rapprocher de ces résidus ceux que donnent certains alliages des métaux du platine avec le plomb ou le cuivre, quand on dissout ces alliages dans l'acide azotique.

» J'ai montré <sup>(1)</sup> que l'alliage de rhodium et de plomb (1 partie de rhodium pour 5 parties de plomb au moins) s'attaquait facilement par l'acide azotique étendu en laissant un produit noirâtre explosible qui contient du rhodium, du plomb, de l'azote, de l'oxygène et de l'eau, la proportion des éléments volatils pouvant s'élever jusqu'à 17 pour 100. Ce produit se dissout intégralement à chaud dans l'acide sulfurique concentré, qui n'attaque point le rhodium quand il est pur.

» Le rhodium est le seul des métaux du platine dont l'alliage avec le plomb donne un résidu explosible, quand on l'attaque par l'acide azotique. On sait que le ruthénium et l'iridium y cristallisent, tandis que le platine s'unit au plomb et donne, par l'acide azotique, un résidu qui ne contient que les deux métaux. C'est principalement sur ces différences de propriétés que repose la méthode de séparation des métaux du platine.

» Avec les alliages du cuivre et des métaux du platine, l'action de l'acide azotique donne des réactions intéressantes.

» Le rhodium allié au cuivre se dissout intégralement dans l'acide azotique <sup>(2)</sup>; les autres s'y dissolvent en quantité notable, mais ils laissent un résidu noirâtre explosif, qui contient du cuivre, de l'azote et de l'oxygène. Si l'on opère sur les alliages du cuivre avec l'iridium ou le ruthénium, on trouve, mélangé à ce résidu noirâtre, les métaux à l'état de poudre cristalline. Une partie du métal s'est donc dissoute dans le cuivre et y a cristallisé. On conçoit facilement la perturbation que la présence du cuivre apporte dans l'analyse des alliages des métaux de la série du platine.

» Je n'ai pas analysé en détail les résidus tirés des alliages du cuivre : ils ne paraissent pas avoir de composition constante, et d'ailleurs ils sont mélangés avec une proportion variable du métal, qu'on en sépare difficilement. Je me contente pour l'instant de signaler l'existence de ces produits explosifs, en faisant remarquer que des métaux autres que le cuivre et le plomb peuvent en fournir. Il y a tout lieu de penser que Faraday et Sto-

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. XC, p. 1195 (1880).

<sup>(2)</sup> Le platine allié à l'argent se dissout partiellement dans l'acide azotique et intégralement quand l'argent contient en outre de l'or en quantité suffisante (30 parties d'argent ou plus, 1 partie de platine, 10 parties d'or). C'est un fait bien connu des essayeurs, que Vauquelin a constaté le premier.

dart, dans leurs recherches sur l'acier contenant des métaux du platine, ont obtenu des produits du même ordre en dissolvant ces aciers dans l'acide azotique. Le résidu de cette attaque était bien en effet une matière explosive, dégageant un produit azoté dans sa déflagration.

» Dans une prochaine Communication, j'essayerai d'interpréter ces divers phénomènes. »

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Nouvel odographe à papier sans fin.*

Note de M. MAREY.

« Quand on cherche à déterminer avec précision les influences qui font varier la vitesse des allures de l'homme, on rencontre de grandes difficultés. Les officiers de l'armée ont maintes fois entrepris ces études, car il est pour eux du plus grand intérêt de connaître la vitesse qu'on peut obtenir du soldat suivant sa taille, sa structure, la charge qu'il porte, la cadence qu'on impose à son allure, etc.

» Il n'est pas moins utile de connaître l'effet des conditions extérieures sur la vitesse des allures. En effet, la nature du terrain, sa pente plus ou moins prononcée, son altitude, la sécheresse et l'humidité atmosphériques, la force et la direction du vent, tout cela modifie à des degrés divers la vitesse de la marche et celle de la course de l'homme.

» L'unique moyen dont on disposât autrefois était de mesurer, d'après les bornes kilométriques et hectométriques, le chemin parcouru et de compter avec la montre à secondes le temps employé à parcourir ce chemin. Il est clair que de telles mesures ne donnent que l'expression de la vitesse moyenne, sans tenir compte des variations passagères que l'allure a pu subir entre deux instants d'observation, sous maintes influences passagères elles-mêmes. Le plus haut degré de perfection auquel on puisse prétendre avec cette méthode consiste à multiplier beaucoup les mesures du chemin et du temps; encore ces fastidieuses mensurations entraînent-elles des chances d'erreur, à cause de la difficulté de faire exactement, d'une manière simultanée, l'estimation du chemin et celle du temps. Or, en pareil cas, la précision serait d'autant plus nécessaire, que les changements de vitesse dus à des causes passagères et portant sur de courtes durées sont nécessairement assez faibles.

» Au moyen d'une installation spéciale réalisée à la *Station physiologique*, j'ai réussi à inscrire automatiquement la vitesse d'un marcheur ou



d'un coureur sur une piste horizontale. Des signaux électriques, provoqués par le passage du marcheur devant les poteaux équidistants d'une ligne télégraphique, actionnaient un *odographe fixe* et traduisaient la vitesse de l'allure par une courbe diversement infléchie suivant les variations de la vitesse. Mais cette disposition s'appliquait à un genre d'études spécial; elle ne permettait pas de déterminer la vitesse de l'allure qui dépend de la nature du terrain, uni ou raboteux, ferme ou mouvant, ascendant ou descendant.

» L'instrument que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie se prête à ces diverses déterminations. Il inscrit d'une manière continue les espaces parcourus en fonction du temps; je le désigne sous le nom d'*odographe à papier sans fin*. Dans cet instrument, une bande de papier défile avec une vitesse proportionnelle à celle des mouvements à inscrire, tandis qu'un style traceur est conduit par une horloge dans le sens perpendiculaire au mouvement du papier. Celui-ci, recouvert d'une couche à l'oxyde de zinc, est taillé en bande de 6<sup>cm</sup> de largeur et emmagasiné sur une bobine d'où il se déroule pour être laminé entre deux cylindres dont l'un est entraîné par le moteur dont on veut inscrire le mouvement. La longueur de papier qui se lamine en un temps donné est ainsi proportionnelle à l'étendue du mouvement. En outre, la marche du papier est directe ou rétrograde, suivant le sens du mouvement communiqué au laminoir.

» Le temps est mesuré par le déplacement d'un style d'étain qu'entraîne un mouvement d'horlogerie. Pour rendre plus facile à lire et à mesurer les intervalles de temps, un peigne à dents d'étain trace automatiquement des lignes parallèles sur le papier qui se déroule; les intervalles, au nombre de six, qui séparent ces lignes, correspondent chacun à dix minutes. De cette façon, le déplacement horaire et uniforme du style, rectangulairement composé avec la translation plus ou moins rapide du papier, engendre les courbes les plus variées, exprimant à chaque instant la vitesse du mouvement inscrit, ses variations, ses changements de signe, ses arrêts.

» Avec cette disposition, il fallait, à la fin de chaque heure, quand le style avait parcouru la largeur de la bande, qu'il retournât au point de départ et se remit aussitôt en marche. Ces rétrogradations et les renclenchements qu'elles nécessitent présentaient, en pratique, des difficultés et s'accompagnaient de *temps perdus*. On a évité ces inconvénients en employant une série de styles conduits par une horloge sur un ruban sans fin qui tourne toujours dans le même sens. L'intervalle entre ces styles est

de 6 centimètres; de sorte que, à la fin de chaque heure, quand l'un d'eux a fini de tracer la bande de papier, le style suivant commence à tracer à son tour, et cela indéfiniment.

» Je n'insisterai pas sur la manière d'interpréter les courbes du nouvel odographe; elles se rapportent à deux coordonnées rectangulaires comme celles qu'Ibry a imaginées pour exprimer graphiquement la marche des trains sur les lignes de chemins de fer. La seule différence entre ces deux sortes de tracés, c'est que l'odographe, si on l'appliquait à inscrire la marche d'un train, donnerait la courbe expérimentale de cette marche particulière, toujours plus ou moins éloignée de la marche réglementaire.

» Pour inscrire les phases de la vitesse d'un homme, l'appareil a été disposé sur une sorte de brouette formée d'une roue légère munie de deux brancards. Le laminage du papier est rendu solidaire du mouvement de la roue qu'il reproduit en le réduisant à une échelle convenable.

» La nécessité de pousser devant soi l'instrument inscripteur serait un obstacle aux applications de cette méthode à la mesure des vitesses d'un homme lorsqu'il doit marcher ou courir librement, ou à celle d'un soldat qui porte ses armes. Aussi n'est-ce pas le sujet en expérience qui conduit l'appareil : c'est un autre individu qui l'accompagne et le suit à toutes allures. De cette façon, un marcheur conduisant l'odographe suffit pour retracer les phases de la vitesse de tout un groupe d'hommes soumis à des expériences diverses.

» Je n'insisterai pas sur les autres applications de l'odographe à papier sans fin; on conçoit qu'il se prête à l'inscription de la vitesse d'une machine quelconque, à celle des cours d'eau ou des mouvements de l'air. La longue durée et la précision de la marche de cet instrument le rendent susceptible d'applications très variées. »

CHIMIE. — *Fluorescence rouge de la galline chromifère.*

Note de M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

« Le 7 février dernier <sup>(1)</sup>, j'ai eu l'honneur d'annoncer à l'Académie que la galline chromifère donne une belle fluorescence rouge dans les tubes au vide; je n'obtenais toutefois alors qu'une bande dépourvue de raies distinctes.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 7 février 1887, p. 333.



» Je suis maintenant parvenu à observer une raie linéaire très nette, qui est évidemment l'homologue des fortes raies étroites de l'alumine chromée et du spinelle.

» Cette raie de  $\text{Ga}^2\text{O}^3 + \text{Cr}$  s'affaiblit très rapidement par l'échauffement que la matière subit sous l'action de l'effluve électrique : c'est ce qui m'avait empêché de la voir.

» En faisant passer le courant de la bobine pendant un temps très court, la raie se distingue très facilement ; sa position *approchée* est  $\lambda = 689,7$  à  $689,8$  environ. Le centre de la bande, déterminée dans les limites d'exactitude que comportent de semblables mesures, occupe la position  $\lambda = 661,9$ . La bande, très nébuleuse sur ses bords, couvre un espace de  $108$  à  $118 \lambda$  environ, suivant l'intensité de la lumière. »

Sur la demande de la Commission chargée de juger le concours du prix extraordinaire de six mille francs (destiné à récompenser tout progrès de nature à accroître l'efficacité de nos forces navales), M. SARRAU est adjoint à cette Commission.

### NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Vice-Président, en remplacement de M. *Janssen*, appelé à remplir les fonctions de Président par suite du décès de M. *Gosselin*. Le choix doit être fait dans l'une des Sections de Sciences physiques.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 62,

M. Hervé Mangon obtient . . . . . 35 suffrages

M. Des Cloizeaux » . . . . . 25 »

M. de Lacaze-Duthiers » . . . . . 1 »

Il y a un bulletin blanc.

M. **HERVÉ MANGON**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé Vice-Président jusqu'au 1<sup>er</sup> janvier 1889.

## MÉMOIRES LUS.

NAVIGATION. — *Le filage de l'huile.* Note de M. l'amiral CLOUÉ.

« L'Académie a déjà entendu plusieurs Communications relatives à l'action de l'huile répandue sur la mer dans le but de diminuer le dangereux effet des grosses lames, en supprimant le brisant qui les couronne. C'est ce que nos marins appellent le *filage de l'huile*.

» Depuis la dernière Communication, qui a eu lieu dans la séance du 2 janvier 1883, les expériences se sont multipliées, grâce au zèle déployé par le Bureau hydrographique de Washington; et j'ai pu réunir les rapports de 200 de ces expériences faites, soit à bord des navires de long cours, soit avec des canaux de sauvetage, ou enfin à l'entrée des divers ports d'Angleterre et d'Écosse.

» Après avoir fait une étude très attentive de tous ces rapports, je ne crains pas de déclarer que la question me paraît résolue; je crois donc nécessaire de donner la plus grande publicité aux résultats obtenus, afin que ce moyen de salut se généralise et qu'on travaille à le perfectionner.

» C'est parce que cette importante question est trop négligée en France que j'ai réclamé l'honneur d'en entretenir l'Académie.

» Le moyen le plus généralement employé à bord des bâtiments pour répandre l'huile consiste en un sac de forte toile à voile, d'une capacité d'environ 10<sup>lit</sup>, que l'on remplit d'étoffe saturée d'huile; on complète en versant de l'huile par-dessus l'étoffe et, le sac étant fermé solidement, on perce son fond de plusieurs trous avec une aiguille à voiles.

» Vent arrière, fuyant devant le temps, alors que la mer semble toujours prête à ensevelir le navire, on place un de ces sacs à la traîne à chaque angle de la poupe, ou un peu plus de l'avant.

» Plusieurs capitaines ont préféré suspendre les sacs à l'avant, à chaque bossoir, parce que le navire, en plongeant et repoussant la mer, étend la tache d'huile et élargit ainsi le chemin uni où les brisants sont supprimés.

» On a aussi employé avec succès le moyen suivant : on remplit d'étoffe saturée d'huile la cuvette de la poulaine de l'avant de chaque bord, et l'on verse de l'huile par-dessus, ou bien on place sur la cuvette un baril d'huile percé d'un petit trou.

» Si le navire est à la cape, on suspend un des sacs décrits ci-dessus au



bossoir du vent et d'autres sacs le long du bord, de 10<sup>m</sup> en 10<sup>m</sup> à peu près, de manière qu'ils touchent l'eau au roulis. Plusieurs capitaines ont placé les sacs à l'avant, sous le vent, et s'en sont bien trouvés, la dérive du navire ne tardant pas à faire passer l'huile au vent.

» Il est arrivé à plusieurs bâtiments de pouvoir utiliser le filage de l'huile avec vent de la hanche et même vent du travers, ce qui leur a procuré le grand avantage de faire de la route, au lieu de perdre du temps en restant à la cape.

» Depuis plusieurs années, les canots de sauvetage de l'Australie sont exercés à franchir les récifs pendant le mauvais temps, à l'aide de l'huile qu'ils répandent. Ils le font sans courir aucun danger et sans embarquer une goutte d'eau; l'huile trace au milieu des brisants comme un chemin uni, de chaque côté duquel les lames déferlent avec violence.

» Des sauvetages d'équipages en détresse ont été effectués à la mer pendant un coup de vent par des embarcations très petites, sans qu'elles aient couru aucun danger, les deux navires étant en panne très près l'un de l'autre, l'huile répandue par celui qui était sous le vent avait fait entre eux une large nappe unie, offrant toute sécurité aux canots.

» Plusieurs embarcations chargées de monde, provenant de navires abandonnés, coulant bas d'eau, ou incendiés, n'ont dû leur salut qu'à l'emploi de l'huile qu'on avait eu la précaution d'y embarquer.

» Tous les Rapports signalent la *merveilleuse rapidité* avec laquelle l'huile se répand sur la mer, et un grand nombre de capitaines proclament hautement que le salut de leur navire n'est dû qu'à l'emploi qu'ils ont fait de l'huile pour combattre les brisants.

» Toutes les variétés d'huile ont été mises en usage avec des succès divers; on a même employé les graisses fondues des cuisines et le vernis ordinaire. Cependant, les huiles de poissons et, en particulier, celles de phoques et de marsouins ont été reconnues supérieures. Les huiles minérales ont été trouvées trop légères, quoiqu'elles aient donné souvent de bons résultats; enfin, certaines huiles végétales, telles que l'huile de coco, se figent trop vite dans les latitudes froides.

» L'huile n'est pénétrable ni par l'air ni par l'eau, et la cohésion de ses molécules est telle qu'on ne peut la transformer en pluie. Le vent n'a aucune prise sur elle, et c'est sans doute ce qui cause sa merveilleuse facilité d'expansion et ce qui fait que, si mince que soit une couche d'huile, elle empêche le vent d'agir sur la surface de la mer qu'elle recouvre.

» Il est d'autres matières qui jouissent, quoique à un degré moindre, il

est vrai, de cette propriété de l'huile, d'opposer un obstacle sérieux à la désagrégation des particules du liquide marin, sous l'influence du vent, et, par conséquent, d'empêcher la formation du brisant. Tous les détritiques divers rejetés des navires et provenant des cuisines ou des machines, tous les corps flottant en masse compacte, à la surface de la mer ou très près de sa surface, produisent le même résultat.

» Je l'ai constaté en traversant un banc de harengs, à fleur d'eau, d'environ 1 mille de diamètre. Il ventait assez fort; la mer brisait tout autour, mais nullement au-dessus du banc de poissons. Une autre fois, en traversant un assez large espace couvert de menus morceaux de glace serrés entre eux et provenant de la rupture d'un énorme *ice-berg* échoué par 60<sup>m</sup> d'eau, j'ai trouvé la mer très belle au milieu de cette sorte de crème, tandis qu'elle était blanche d'écume partout ailleurs.

» Parmi les 200 observations dont j'ai les rapports, 30 seulement ont noté la consommation d'huile faite dans un temps déterminé. La dépense moyenne de 17 navires fuyant vent arrière a été de 1<sup>lit</sup>,83 d'huile par heure, et celle de 11 navires à la cape a été de 2<sup>lit</sup>,70; enfin, 2 canots de sauvetage ont dépensé 2<sup>lit</sup>,75 d'huile par heure.

» La moyenne générale de la consommation par heure est de 2<sup>lit</sup>,20, et 14 navires n'ont pas dépensé plus de 0<sup>lit</sup>,66 d'huile par heure.

» Si l'on se représente un navire fuyant vent arrière avec une vitesse de 10 nœuds, parcourant ainsi 18520<sup>m</sup> en une heure, et couvrant d'huile cette longueur sur une largeur de 10<sup>m</sup>, avec 2<sup>lit</sup>,20 d'huile seulement; et si l'on remarque que 1<sup>lit</sup> d'huile représente cent tranches de 1<sup>dmq</sup> chacune sur 1<sup>mm</sup> d'épaisseur, on arrive à reconnaître que l'épaisseur de cette longue couche d'huile est d'une fraction de millimètre si infime que cela dépasse tout ce qu'on peut imaginer.

» Nous trouvons, en effet, que cette épaisseur est de  $\frac{1}{90000}$  de millimètre. J'ose à peine énoncer ce chiffre, tant il est extraordinaire; il donne une valeur bien imprévue à la vieille locution si souvent employée : « Cela fait » comme la tache d'huile. »

» Si l'on compare la dépense produite par le filage de l'huile à la valeur du matériel préservé, et surtout si l'on fait entrer la vie des hommes en ligne de compte, on voit qu'il n'y a pas à hésiter, et que désormais le filage de l'huile s'impose à tout navire que les lames menacent d'envahir. D'ailleurs, la dépense d'huile faite dans ces circonstances est aujourd'hui considérée comme « avarie grosse » par les assureurs, qui en remboursent le montant.



» Il est donc maintenant parfaitement démontré qu'on peut se garantir des effets désastreux de la grosse mer en employant l'huile avec intelligence. Les lames menaçantes, au lieu de déferler, viennent mourir au bord de la nappe d'huile, et la houle seule, sans aucun brisant, vient soulever le bâtiment. Il n'y a plus aujourd'hui qu'à perfectionner le mode d'emploi selon les divers besoins, et nous ne doutons pas que l'on n'arrive bientôt à des méthodes aussi pratiques qu'économiques.

» Aussi nous espérons que le Ministre de la Marine, les Chambres de commerce et les Sociétés de sauvetage s'efforceront de propager le filage de l'huile et d'encourager son perfectionnement. »

CHIRURGIE. — *Sur la nature et la valeur des progrès récents dans les amputations des membres.* Note de M. TRÉLAT.

« La mesure des progrès réalisés dans la cure des opérations chirurgicales prend un caractère de réelle précision lorsqu'elle porte sur un ensemble d'opérations comparables, faites par le même chirurgien, dans une période de temps suffisamment longue ou dans des périodes successives et équivalentes.

» J'ai fait cette étude pour les grandes amputations des membres que j'ai pratiquées depuis le mois de novembre 1880 jusqu'à ce jour, c'est-à-dire pendant six ans et demi, tant à l'hôpital Necker qu'à l'hôpital de la Charité. Par grandes amputations, j'entends celles du bras, de l'avant-bras, de la cuisse et de la jambe. Elles sont au nombre de 52, chiffre bien suffisant, et, parmi elles, les amputations de cuisse et de jambe, les plus graves de toutes, comptent pour 42 : cuisses 22, jambes 20.

» On connaît les anciens chiffres de mortalité de nos hôpitaux de 1836 à 1870. Suivant les périodes, ils étaient pour la cuisse de 62, 53, 67 pour 100; pour la jambe, de 55, 44, 61 pour 100; pour le bras, de 45, 42, 54 pour 100; pour l'avant-bras, de 28, 36, 33 pour 100.

» Mais, en 1880, les méthodes antiseptiques, qui sont toujours en progrès et en évolution, ont déjà porté leurs fruits. Pour ma période entière, nous avons :

	Opérés.	Morts.	Proportion pour 100.
Cuisse.....	22	4	18,1
Jambe.....	20	3	15
Bras.....	6	0	0
Avant-bras.....	4	1	25
	<u>52</u>	<u>8</u>	<u>15,3</u>

» Ces chiffres se passent de commentaires.

» L'antisepsie chirurgicale n'est pas un dogme qui s'exprime en une formule étroite et immuable : c'est l'application sans cesse perfectionnée d'une large et simple doctrine scientifique, la doctrine microbienne, dont l'Académie des Sciences a été le berceau et le foyer toujours entretenu par son illustre auteur. La doctrine est une; ses applications varient suivant les moyens nouveaux que nous fournissent les sciences et l'industrie. Opéré, opérateur et aides, salles d'opération, substances des pansements, liquides de lavage, éponges et succédanés, propreté des instruments, tubes à drainage, fils à ligatures et à suture, tout a été soumis à revision et à purification. C'est ainsi que le progrès s'est accompli en marquant ses étapes successives.

» Mes 52 amputations se partagent en deux périodes un peu inégales de durée, mais à peu près semblables quant aux nombres. A l'hôpital Necker, j'ai fait en quatre ans 27 grandes amputations; à la Charité, j'en ai fait 25 en deux ans et demi. A Necker, la mortalité est encore trop forte : je perds un amputé sur quatre. A la Charité, avec une antisepsie patiemment améliorée dans tous ses détails, je n'en perds plus qu'un sur vingt-cinq !

» Voici les chiffres de ces deux périodes :

*Necker, de novembre 1880 à août 1884.*

	Opérés.	Morts.	Proportion pour 100.
Cuisse.....	12	3	25
Jambe.....	10	3	30
Bras.....	3	0	0
Avant-bras.....	2	1	50
	<hr/> 27	<hr/> 7	<hr/> 25,9

*Charité, de novembre 1884 à juin 1887.*

	Opérés.	Morts.	Proportion pour 100.
Cuisse.....	10	1	10
Jambe.....	10	0	0
Bras.....	3	0	
Avant-bras.....	2	0	
	<hr/> 25	<hr/> 1	<hr/> 4

» L'unique opéré que j'aie perdu était une malheureuse femme tombée d'un quatrième étage avec fractures multiples et compliquées des deux jambes, du coude gauche, contusions de la poitrine et du ventre.



» Il n'y a nulle part, à ma connaissance, de résultats supérieurs à ceux que j'ai obtenus à la Charité.

» Ces guérisons fréquentes sont en même temps plus simples et beaucoup plus rapides qu'autrefois. Elles se présentent comme un processus physiologique normal réduit à ses actes élémentaires. La suppuration n'est plus une conséquence de la plaie : elle résulte d'une contagion septique primitive ou secondaire. Les faits positifs ou négatifs renforcent chaque jour cette démonstration. Dès lors nous savons où et comment il faut combattre cette fâcheuse complication, quand elle se présente.

» Dans ces conditions, on voit les plaies larges et complexes des amputations qui, autrefois, n'atteignaient la guérison qu'en deux et trois mois à travers de dangereuses péripéties, on voit ces plaies guérir fréquemment en douze ou quatorze jours et quelquefois moins. L'un de mes derniers opérés, atteint de tuberculose pulmonaire au début et amputé de la cuisse en février dernier pour une tumeur blanche du genou, était guéri le huitième jour.

» Cette rapidité de la guérison comporte une succession d'actes physiologiques qui s'accomplit sans souffrance ni trouble et produit ce que les chirurgiens nomment depuis longtemps *réunion immédiate* ou *primitive*.

» C'est une véritable fusion organique entre les parties affrontées. Grâce à elle, les moignons d'amputation sont soustraits à une série d'accidents qui, pour ne pas être mortels, n'en étaient pas moins fort graves. Conicité, adhérences vicieuses, déformations, névrites à conséquences prochaines ou lointaines, tout cela est évité par la réunion primitive.

» Il y a plus : les procédés opératoires qui, pour les amputations, varient surtout par la forme des sections ou des chairs conservées, formes circulaire, ovale, à lambeaux variés, ces procédés avaient perdu toute importance à l'époque des lentes guérisons avec suppuration. Les plus habiles exécutions chirurgicales étaient déjouées par les déformations cicatricielles. Il n'en est plus de même aujourd'hui et, sous l'empire de la réunion immédiate, les chirurgiens se préoccupent à bon droit de constituer, par leurs procédés opératoires, des moignons souples, indolents, solides, bien pourvus de chairs et propres en somme aux fonctions diverses de la portion de membre conservée.

» La guérison sous un seul pansement est le rêve de la Chirurgie opératoire. Elle est très fréquemment obtenue pour un grand nombre de petites opérations, pour certaines opérations abdominales importantes, pour des ostéotomies d'os volumineux comme le fémur ou le tibia. Elle

paraissait naguère impossible à atteindre pour les amputations; mais, malgré les dissidences et la variation des pratiques individuelles, nous en approchons chaque jour davantage. Il n'est pas rare de voir la guérison accomplie sous deux pansements : l'un de suite après l'opération, l'autre cinq ou six jours plus tard, ce dernier restant en place huit jours, époque où la guérison est achevée. C'est ainsi que se sont comportés trois de mes amputés de cuisse de cette année. J'ai le ferme espoir que nous arriverons au pansement unique; mais il faut encore pour cela quelques perfectionnements techniques pour les moyens d'union et de drainage de la plaie. L'évolution progressive est si rapide qu'elle ne peut manquer de nous donner cette solution.

» Les chirurgiens qui ont été nos maîtres observaient des séries heureuses et des séries malheureuses à la suite de leurs opérations. Malgaigne en avait vainement cherché la cause. Nous savons aujourd'hui qu'elles s'expliquent par des épidémies de contagion. Nous nous sommes rendus maîtres de ces épidémies, qui reparaitraient au moindre défaut de vigilance. L'an passé, sous l'influence d'un encombrement excessif de mon service, trois de mes malades ont été atteints de pourriture d'hôpital, de pyohémie et de phlegmon diffus. Tous trois ont guéri, mais le premier a dû être amputé de la cuisse, le second a été malade six mois, le troisième a mis trois mois à guérir des nombreuses incisions faites à son membre inférieur.

» En dehors de ces graves complications, certaines conditions que nous ne pouvons éluder chez nos opérés entravent la marche de la guérison physiologique. Nous apprenons même par des observations précises comme des expériences de laboratoire quelles sont au juste ces conditions. Nous savons que les septicémies, les affections septiques localisées : phlegmons, lymphangites, le voisinage d'abcès ou de fistules mal guéris font échouer en totalité ou en partie les réunions primitives et les rendent plus ou moins dangereuses. Il faut alors s'abstenir et faire appel à un autre mode de cure des plaies opératoires. De ces observations répétées résultent des règles où le caractère scientifique, c'est-à-dire la fixité, se substitue à l'art qui repose sur les aptitudes individuelles toujours variables.

» J'arrête ici cet exposé succinct de ma pratique personnelle et des déductions qu'elle m'a suggérées sur les amputations des membres. Nos progrès peuvent être évalués en nombres : nous avons doublé le chiffre de nos guérisons; nous en avons accru la valeur individuelle, en les rendant cinq fois plus rapides. Je tenais à énoncer ces faits majeurs devant l'Académie des Sciences. »



ÉCONOMIE RURALE. — *Sur l'état larvaire des Helminthes nématodes parasites du genre Ascaride.* Note de M. ALEXANDRE LABOULBÈNE.

« Les recherches modernes ont fait connaître les transformations de beaucoup d'Helminthes parasites, ainsi que les migrations si curieuses d'un grand nombre d'espèces, depuis l'œuf jusqu'à l'état de développement de plus en plus complet et sexué. Elles tendent à faire admettre chez les vers qui ne sont pas encore suffisamment étudiés, tantôt une génération alternante, hétérogonie, dimorphobiose, tantôt le passage par un hôte intermédiaire. C'est ainsi que, récemment, von Listow, adoptant les idées de Leuckart, a émis l'opinion que les œufs de l'Ascaride ordinaire (*Ascaris lumbricoides*), sortis de l'intestin, sont avalés par un Myriapode chilo-gnathe, le *Blaniulus guttulatus*, dans les organes duquel l'embryon de l'Ascaride irait s'enkyster; puis la larve attendrait les conditions favorables pour revenir dans le corps de l'homme ou d'un autre animal.

» Mais cette manière de voir ne saurait être admise; il existe pour l'Ascaride ordinaire un développement direct, et je viens soumettre à l'Académie des faits qui ne me paraissent pas laisser prise au doute.

» On sait que les œufs ellipsoïdes de l'*Ascaris lumbricoides*, à coque lisse, entourée d'une couche molle, gélatiniforme, à contours sinués, sont évacués sans avoir éprouvé aucune segmentation. Ils ne peuvent donc jamais éclore dans l'intestin où ils ont été pondus par la femelle du ver. Les observations directes, aussi bien que les expériences faites pour hâter le développement de ces œufs, montrent que la segmentation totale et la formation de l'embryon ont lieu vers trente ou quarante jours avec les circonstances favorables d'élévation de température, tandis qu'elles peuvent être retardées pendant cinq années (Davaine) dans un milieu simplement humide, à température basse. D'autre part, l'embryon qui apparaît enroulé dans l'œuf, après l'échancrure de la masse segmentée ou *morula*, est pourvu d'une tête obtuse, sans lèvres, valves ou nodules céphaliques, avec une queue non effilée, mais simplement aiguë.

» Cet embryon nématode, à développement plutôt lent que rapide, quitte la coque de l'œuf, parfois dans l'estomac, plus souvent dans l'intestin grêle de l'animal chez lequel il a pu parvenir. La coque est seulement ramollie, mais non dissoute par le suc gastro-intestinal; j'ai vu avec

Davaine l'embryon de l'Ascaride de l'homme s'échapper de sa coque dans l'intestin du rat qui l'avait ingérée avec du lait. Ercolani et Vella ont constaté l'éclosion des œufs de l'Ascaride du cheval dans le poumon du chien où ils avaient été introduits. Que deviennent ces embryons sortis de l'œuf à la température de l'hôte ? Ils passent rapidement par une phase larvaire.

» Les larves d'Ascaride n'ont été vues que très rarement d'une manière directe chez l'homme et les animaux. Heller a rencontré, à Kiel, dans l'intestin grêle d'un aliéné, dix-huit petits Ascarides lombricoïdes variant de longueur entre  $2^{\text{mm}}$ , 75 et  $13^{\text{mm}}$ ; la tête présentait déjà trois nodules, mais le sexe n'était pas distinct. Grassi a remarqué, en janvier, à Milan, un petit ver de  $15^{\text{mm}}$ . Laënnec signale chez un enfant des Ascarides de 6 lignes à 5 pouces ( $18^{\text{mm}}$  à  $180^{\text{mm}}$ ). Vix a trouvé un ver long de  $20^{\text{mm}}$ , large de  $0^{\text{mm}}$ , 5. Kuchenmeister expulsa lui-même un individu non arrivé à l'état sexué, ayant de  $40^{\text{mm}}$  à  $50^{\text{mm}}$ . Leuckart décrit deux vers Ascarides de petite taille, l'un de  $49^{\text{mm}}$ , l'autre de  $85^{\text{mm}}$ .

» Le nombre restreint d'Ascarides larvaires constatés tient à ce que le parasite doit acquérir très vite sa taille définitive. J'ai observé deux fois l'Ascaride lombricoïde à l'état de larve. Une première fois, au mois de novembre. Le ver, rendu par un homme, était filiforme, long de  $20^{\text{mm}}$ , 4 et large d'environ  $0^{\text{mm}}$ , 5 au milieu; la tête pourvue de trois saillies valvulaires, noduleuses, l'extrémité caudale longuement tronquée en dessous, à partir de l'orifice anal, sans organes génitaux apparents. Une deuxième fois, j'ai recueilli dans l'intestin grêle quatre petits vers dont les dimensions exactes étaient :  $2^{\text{mm}}$ ,  $3^{\text{mm}}$ , 25 et  $1^{\text{cm}}$ ,  $2^{\text{cm}}$ , 30. Je dois noter soigneusement que le premier indiqué est le plus petit Ascaride humain qui ait encore été signalé. Tous ces vers montraient à l'extrémité céphalique l'aspect de trois saillies disposées en feuille de trèfle; la portion terminale du corps était tronquée en dessous.

» Le développement de l'Ascaride lombricoïde est par conséquent direct, l'œuf segmenté donnant issue dans le corps de l'hôte définitif à l'embryon qui arrive très vite à l'état larvaire et aussi très rapidement à l'état sexué. Les expériences de Grassi démontrent que des œufs mûrs étant avalés ont pu fournir dans les fèces des Ascarides sexués au bout d'un mois. La constatation par Leuckart d'embryons d'*Ascaris mystax* dans l'estomac du chat, embryons longs de  $0^{\text{mm}}$ , 4 pourvus d'une dent perforante de la coque, puis de larves dans l'intestin du même animal, longues



de 2<sup>mm</sup>,8, avec les trois nodules labiaux, vient encore prouver, à mon avis, le passage rapide, presque immédiat, de l'embryon à l'état larvaire sans aucun hôte intermédiaire entre eux.

» Les œufs d'Ascaride, sortis avec les matières alvines, sont déposés sur la terre et entraînés par les pluies; ils vont alors dans les ruisseaux et les mares. Les arrosements peuvent les déposer sur les plantes alimentaires, l'évaporation des flaques d'eau permet leur conservation dans les terrains humides. Les animaux qui se vautrent, tels que le chien, conservent dans leur pelage des œufs d'*Ascaris marginata*, ainsi que je l'ai constaté; les petits qui lèchent leur mère avalent ces œufs et offrent un développement direct aux vers nématodes, développement qui serait inexplicable sans la connaissance de ces faits.

» L'eau est le véhicule ordinaire des œufs d'Ascaride, pour l'homme et beaucoup d'animaux; aussi, pour empêcher l'introduction des germes d'Helminthes chez ces derniers, il faut leur donner de l'eau pure autant que possible. L'usage de plus en plus répandu des fontaines filtrantes, qui laissent passer l'eau et non les œufs, explique la rareté croissante de l'Ascaride lombricoïde dans les villes, tandis que ce ver est commun à la campagne où l'on boit l'eau non filtrée. Le rôle de l'eau propageant les maladies parasitaires et infectieuses s'affirme de plus en plus en Médecine comme en Hygiène rurale.»

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. DE MONTGRAND demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé par lui et dont l'Académie a accepté le dépôt dans la séance du 9 mai dernier.

Ce pli, inscrit sous le n° 4169, est ouvert en séance par M. le Secrétaire perpétuel. Il contient un Mémoire intitulé : « Transmission mécanique de la chaleur d'un volume d'air à un autre ».

Ce Mémoire est renvoyé à l'examen de MM. Fizeau et Cornu.

M. AUG. THOUVENIN soumet au jugement de l'Académie un Mémoire portant pour titre : « Marées et courants, expliqués par la force centrifuge et la gravitation ».

(Renvoi à la Section de Géographie et Navigation.)

Un **ANONYME**, dont le nom est renfermé dans un pli cacheté, adresse, pour les concours des prix que l'Académie décerne, un Mémoire sur la vision, portant pour épigraphe : « Il ne faut, en aucun cas, admettre une vérité sans raison suffisante, etc. ».

Ce Mémoire sera soumis à l'examen d'une Commission qui sera désignée ultérieurement.

**M. CH. BRAME** adresse un Mémoire portant pour titre : « Sur l'aspect des trois faces d'un prisme triangulaire, posé horizontalement ou légèrement incliné et recevant la lumière du jour ou une lumière artificielle, et sur différents effets que ces faces produisent ».

(Renvoi à la Commission précédemment nommée.)

### **CORRESPONDANCE.**

**M. DE DECHEN**, élu Correspondant dans la Section de Minéralogie, adresse ses remerciements à l'Académie.

**M. F. GUYON** prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place devenue vacante, dans la Section de Médecine et Chirurgie, par suite du décès de *M. Gosselin*.

(Renvoi à la Section de Médecine et Chirurgie.)

**M. U. TRÉLAT** adresse à l'Académie la même demande.

(Renvoi à la Section de Médecine et Chirurgie.)

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Le Tome II du « Cours de Chimie » de *M. Arm. Gautier*. (Présenté par *M. Friedel*).

2° Une brochure de *M. Charles Henry*, portant pour titre : « Introduction à la Chymie. Manuscrit inédit de Diderot ».



ASTRONOMIE. — *Sur la densité de la voûte céleste par rapport aux points radiants.* Note de M. ALEXIS DE TILLO.

« Ayant fait la répartition des points radiants d'après leurs ascensions droites et leurs déclinaisons, je suis parvenu à des résultats que je trouve assez importants pour être signalés à l'Académie.

» 1. Le nombre total des points radiants contenus dans le Catalogue général dont je me suis servi est égal à

1490.

» En me bornant à l'hémisphère boréal ce nombre sera

1315.

» D'après leurs ascensions droites tous ces radiants sont répartis comme suit :

Régions.	Ascensions droites.	Nombre de radiants.
I.....	Entre 0° et 90°	392
II.....	Entre 90 et 180	259
III.....	Entre 180 et 270	302
IV.....	Entre 270 et 360	362

» La région II est la moins dense, puis successivement la densité augmente dans les régions III et IV, et c'est la région I qui possède le plus grand nombre de radiants. Or, la voie lactée de l'hémisphère boréal se trouve à peu près exclusivement dans les régions I et IV.

» Pour ces deux régions la somme des points radiants est égale à

754,

tandis que pour les deux autres régions qui ne contiennent qu'une très faible partie de la voie lactée, le nombre total des radiants n'est que de

561.

» Il résulte que les régions du ciel traversées par la voie lactée ont une densité météorique sensiblement plus grande que les régions presque privées de cette voie.

» Est-ce effectivement l'effet de la voie lactée elle-même ou bien n'est-ce que la suite de ce que l'apex se trouve pendant la seconde moitié de l'année

au-dessus de l'équateur céleste en même temps que l'antihélium traverse les ascensions droites de  $270^{\circ}$  à  $360^{\circ}$  et de  $0^{\circ}$  à  $90^{\circ}$ , c'est-à-dire les régions IV et I (')?

» Cette importante question sera d'autant plus difficile à résoudre que dans l'hémisphère austral les deux circonstances susmentionnées (voie lactée et apex) seront réunies de la même manière.

» 2. Un autre résultat qui me paraît digne d'attention se rapporte à la *durée moyenne* du fonctionnement d'un point radiant.

» En enregistrant le nombre de jours du fonctionnement des 1315 points radiants, j'ai trouvé les sommes suivantes :

» Les 392 points radiants de la région I ont fonctionné pendant un nombre total de 7569 jours. La durée moyenne d'un point radiant de la région I est donc de

$$19^j,3.$$

Voici les nombres pour les quatre régions :

	Nombre		Durée moyenne.
	de points radiants.	de jours.	
I.....	392	7569	19,3
II.....	259	4906	18,9
III.....	302	4261	14,1
IV.....	362	5885	16,2

» Il est évident que les radiants compris dans les régions I et II ont une durée moyenne de

$$19^j,1,$$

qui est sensiblement plus grande que la durée moyenne des points radiants des régions III et IV, qui est égale à

$$15^j,1.$$

» Cette différence s'explique facilement par le fait que l'antihélium traverse les régions comprises entre zéro et  $180^{\circ}$  d'ascension droite quand le Soleil lui-même se trouve au-dessous de l'équateur céleste, et *vice versa*, pour les deux autres régions.

---

(<sup>1</sup>) M. A. Svedstrup a trouvé que la plupart des comètes ont leurs périhélie dans la voie lactée (*Astronomische Nachrichten*, n° 2552, Kiel; 1884).



Pour la durée moyenne du fonctionnement d'un radiant de l'hémisphère boréal nous aurons donc

17<sup>j</sup>.

» Ce résultat prouve, selon mon avis, que la plus grande partie des points radiants consignés dans nos Catalogues n'appartiennent pas à des essaims de météores distincts.

» Le chiffre de 17 jours montre la durée optique d'un point radiant.

» 3. D'après les déclinaisons, les nombres de radiants et les nombres de jours de leur fonctionnement se répartissent comme suit :

Déclinaison.	Nombre	
	de points radiants.	de jours de fonctionnement.
0-30° N.....	443	7920
30-60° N.....	565	9735
60-90°.....	307	4966
Total.....	1315	22621

» En tenant compte de la superficie respective des différentes zones, j'ai calculé le nombre de points radiants et le nombre de jours de fonctionnement des essaims de météores sur une surface égale à 10° carrés de la sphère céleste.

» Sur une surface de 10° carrés du ciel :

Déclinaison.	Nombre	
	de points radiants.	de jours de fonctionnement.
0-30° N.....	0,43	8
30-60° N.....	0,75	13
60-90° N.....	1,12	18
Densité moyenne pour tout l'hémisphère boréal.....	0,65	11

» On peut donc conclure que la densité des essaims de météores augmente avec la déclinaison.

» Je considère que c'est la Lune qui diminue sensiblement la fréquence des points radiants dans les zones équatoriales.

» En général, sur chaque 15° carrés du ciel, on a observé un point radiant par an, et sur chaque degré carré du ciel on a vu des essaims de météores fonctionnant un peu plus d'un jour par an.

( 1600 )

» La durée moyenne du fonctionnement d'un point radiant reste à peu près la même dans les zones de différentes déclinaisons, pourtant en augmentant un peu avec la diminution de la déclinaison, comme on peut le voir par les résultats consignés dans ce Tableau.

Déclinaisons.	Moyennes du nombre de jours de fonctionnement d'un point radiant.
0-30 N.....	17,9
30-60 N.....	17,2
60-90 N.....	16,2

» 4. En ce qui concerne la répartition des points radiants par rapport à la position du Soleil, je puis dire que la région de l'apex est en général moins dense que celle de l'antihélium.

» Ayant distribué tous les points radiants ainsi que les nombres de jours de leur fonctionnement d'après six régions dont chaque région contient 60° d'ascension droite, j'ai trouvé en pour 100 de la somme totale ce qui suit :

Ascensions droites comptées à partir du hélium.	Régions par rapport au Soleil.	Nombre de points radiants pour 100.
0- 60.....	1 Hélium	2
60-120.....	2	5
	Anti-apex (entre 2 et 3 r.)	
120-180.....	3	19
180-240.....	4 Antihélium	36
240-300.....	5	29
	Apex (entre 5 et 6 r.)	
300-360.....	6	9

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur la théorie de la figure des planètes.* Mémoire de M. O. CALLANDREAU, présenté par M. Tisserand. (Extrait par l'auteur.)

« Le résultat de ce travail a été d'obtenir les expressions des deux constantes  $\frac{C+A}{M}$  et  $\frac{C-A}{C}$ , où A et C désignent à l'ordinaire les moments d'inertie principaux d'une planète supposée de révolution et M sa masse, au moyen des seules données superficielles; c'est ainsi qu'en ne tenant

compte que des termes du premier ordre, les deux constantes dont il s'agit s'expriment au moyen de l'aplatissement à la surface et du rapport de la force centrifuge à la pesanteur sous l'équateur. Le fait est connu depuis Clairaut pour la première constante, qui n'est autre que le coefficient de  $\frac{1}{3}$  dans le développement en série du potentiel de la planète. D'une manière générale et rigoureuse, on peut dire que le potentiel d'une planète sur un point extérieur ne dépend pas de la constitution interne. Ce beau résultat, indiqué pour la première fois, je crois, par M. Airy, dans un Mémoire sur la *Théorie de la figure de la Terre* (*Transactions philosophiques* pour 1826), a été retrouvé et généralisé en 1849 par M. Stokes. M. Poincaré en a donné récemment une démonstration élégante dans son Cours de Physique mathématique à la Sorbonne.

» C'est grâce aux recherches de M. Tisserand et à celles qui ont suivi, parmi lesquelles je dois mentionner un beau travail de M. Radau (*Bulletin astronomique*, 1885), que le second résultat, je veux dire l'expression de la seconde constante au moyen des données superficielles, a été mis en lumière. D'Alembert, le premier, a parlé de la dépendance entre la figure de la Terre et la précession des équinoxes (*Recherches sur différents points importants du système du monde*, t. II, p. 201). Bien des auteurs sont revenus depuis sur le même sujet. On doit, en dernier lieu, à M. Roche d'avoir appelé l'attention sur ce fait que les principales lois de densités à l'intérieur de l'ellipsoïde terrestre supposé fluide conduisaient à une même valeur de l'aplatissement, laquelle diffère un peu de la valeur observée.

» J'ai cru utile de pousser les approximations jusqu'aux termes du second ordre, et le résultat des calculs a été que les deux constantes s'expriment à ce degré d'approximation, largement suffisant dans la pratique, au moyen des seules données superficielles.

» Quand on tient compte des termes du second ordre, la figure d'équilibre n'est plus rigoureusement un ellipsoïde de révolution; la surface ellipsoïdale est alors légèrement *déprimée* vers la latitude de  $45^\circ$ , mais d'une quantité extrêmement faible, puisque, dans le cas de la Terre, la dépression ne saurait atteindre  $7^m$ .

» Mon travail était terminé quand j'ai eu connaissance du beau Mémoire de M. Airy, cité plus haut. L'illustre auteur complète la théorie de la figure de la Terre en tenant compte des termes du second ordre, et discute les mesures géodésiques ainsi que les observations du pendule alors connues. Les équations fondamentales de M. Airy concordent avec



les miennes ; mais, grâce à l'introduction de certaines variables, j'ai pu pousser les discussions plus loin.

» Une remarque, en terminant, sur la portée de la théorie de la figure des planètes, conçue d'après les idées de Clairaut. Il ne semble pas qu'on soit en droit, *a priori*, de compter sur un accord complet entre la valeur actuelle observée de l'aplatissement terrestre et la valeur théorique, les données actuelles pouvant être bien différentes, on le conçoit, de celles qui répondaient à l'état fluide. Toutefois, l'erreur relative est faible,  $\frac{1}{50}$  environ, et on a lieu de penser que, pour les autres planètes plus éloignées que la Terre de l'état de refroidissement, la théorie de Clairaut s'accorde de près avec les faits <sup>(1)</sup>. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur des équations de la forme  $aX^4 + bY^4 = cZ^2$ .*

Note de M. DESBOVES.

« Il existe, comme je l'avais présumé, des équations de la forme  $aX^4 + bY^4 = cZ^2$  ayant trois solutions primitives. Ainsi l'équation

$$X^4 - 12Y^4 = Z^2$$

admet les trois solutions primitives (1, 0, 1), (2, 1, 2), (7, 2, 47) et elle est résolue complètement par les trois systèmes correspondants. Définissons ici, d'une manière précise, ce que l'on doit entendre par solution primitive dans l'énoncé du théorème donné dans ma première Note.

» Pour fixer les idées, supposons qu'une équation biquadratique de la forme  $aX^4 + bY^4 + dX^2Y^2 = cZ^2$  ( $d$  pouvant être nul) soit entièrement résolue par trois systèmes que l'on obtient en remplaçant, dans les formules générales (2) de mes deux Notes précédentes, la solution  $(x', y', z')$  successivement par  $(x'_1, y'_1, z'_1)$ ,  $(x'_2, y'_2, z'_2)$ ,  $(x'_3, y'_3, z'_3)$ . On reconnaîtra que l'une quelconque de ces trois solutions,  $x'_1, y'_1, z'_1$  par exemple, est effectivement une solution primitive, si l'on ne retrouve pas cette solution lorsque l'on détermine toutes les solutions données par les deux autres systèmes, en faisant d'abord dans le second système  $x = x'_2, y = y'_2, z = z'_2$  et, dans le troisième,  $x = x'_3, y = y'_3, z = z'_3$ , puis continuant les calculs sans qu'interviennent les solutions obtenues par les deux autres systèmes.

---

(1) Le Mémoire dont j'ai parlé sera compris dans le t. XIX des *Annales de l'Observatoire de Paris*.

Si l'une des solutions  $(x'_3, y'_3, z'_3)$  était  $(1, 0, 1)$ , en partant de cette solution, le système correspondant donnerait toujours  $(1, 0, 1)$ ; les solutions  $(x'_1, y'_1, z'_1)$ ,  $(x'_2, y'_2, z'_2)$  ne feraient donc point partie de la suite. Mais la solution  $(1, 0, 1)$  ne pourrait-elle pas être obtenue dans les deux autres systèmes? L'impossibilité est probable, mais bien difficile à démontrer, quelle que soit  $(x', y', z')$ . Cependant, dans chaque cas particulier, l'impossibilité sera reconnue lorsque ni l'une ni l'autre de deux équations du troisième degré correspondant à une même solution  $(x', y', z')$  n'aura une racine commensurable qui soit un carré : j'ai fait la vérification pour l'équation  $X^4 - 12 Y^4 = Z^2$ .

» Dans le calcul effectif des solutions, contrairement à ce qui était prescrit tout à l'heure, on doit faire intervenir dans chacune des suites les solutions données par les autres. On trouve ainsi que l'équation

$$4X^4 - 3Y^4 = Z^2,$$

dont les solutions primitives sont  $(1, 1, 1)$ ,  $(7, 4, 94)$ , a pour premières solutions  $(1, 1, 1)$ ,  $(1, 0, 2)$ ,  $(61, 33, 7199)$ ,  $(2593, 2632)$  et que l'équation

$$X^4 - Y^4 + 5X^2Y^2 = 5Z^2,$$

dont les solutions primitives sont  $(1, 1, 1)$ ,  $(1, 2, 1)$ ,  $(3, 1, 5)$ , a pour ses dix premières solutions  $(1, 1, 1)$ ,  $(1, 2, 1)$ ,  $(3, 1, 5)$ ,  $(3, 2, 7)$ ,  $(7, 1, 23)$ ,  $(7, 11, 59)$ ,  $(9, 19, 67)$ ,  $(23, 2, 241)$ ,  $(29, 41, 495)$ ,  $(41, 11, 875)$ .

» On a pu remarquer que quelques-uns des résultats précédents sont en désaccord avec ce théorème de M. Lucas : *Toutes les solutions d'une équation  $aX^4 + bY^4 = cZ^2$ , dans laquelle  $a, b, c$  ne contiennent que des facteurs 2 et 3, s'obtiennent à l'aide d'un seul système de formules* (1). On voit d'abord que, sur les vingt équations auxquelles le théorème serait applicable, onze sont de la forme  $X^4 + bY^4 = Z^2$ . Or une pareille équation ne peut être résolue que par deux systèmes au moins, qui correspondent à  $(1, 0, 1)$  et à une autre solution primitive. On peut voir encore que le théorème est inexact pour l'équation  $4X^4 - 3Y^4 = Z^2$ . En effet, comme on l'a vu en commençant, les premières solutions de cette équation sont  $(1, 1, 1)$ ,  $(1, 0, 2)$ ,  $(61, 33, 7199)$ ,  $(2593, 2632)$ , tandis que les formules de M. Lucas donnent les solutions  $(1, 1, 1)$ ,  $(61, 33, 79)$ ,  $(195397, 6175)$  et une suite d'autres solutions dans lesquelles  $y$  est toujours impair. »

(1) Le système (7), page 70 du Volume des *Nouvelles Annales* pour l'année 1879.

PHYSIQUE. — *Sur un appareil appelé mélotrope*. Note de M. J. CARPENTIER, présentée par M. Mascart.

« Dans les tracés obtenus au mélographe <sup>(1)</sup>, chaque note est représentée par un trait dont la position, par rapport aux bords de la feuille, correspond à la hauteur musicale de cette note, et dont la longueur correspond à sa durée. Les motifs formés par la succession des notes dans la continuité du temps trouvent ainsi une représentation à la fois fidèle et parlante dans les dessins qui se forment dans l'espace occupé par l'inscription.

» Mais l'écriture mélographique, très satisfaisante en théorie, ne saurait être d'aucune application pratique. Si elle contient tous les éléments de la mesure, elle les contient masqués par les mille irrégularités qu'introduit le sentiment aussi bien que l'inhabileté ou l'hésitation du musicien, et ne permet en aucune manière de saisir les rapports simples et définis dans lesquels tend à se renfermer toute construction musicale, rapports que la notation vulgaire met si bien en évidence.

» En un mot, un compositeur mis en possession de l'inscription mélographique d'une de ses productions, non seulement serait incapable de la relire au pupitre, mais, pour la transcrire en notation vulgaire, devrait se livrer à un long, pénible et fastidieux travail d'interprétation.

» Pour tourner la difficulté et rendre immédiatement utilisables les précieux documents que fournit le mélographe, un seul moyen se présente à l'esprit : c'est de demander à la Mécanique de faire ce que ne peut le compositeur, c'est-à-dire de relire à haute voix les productions enregistrées.

» Pénétré de ces idées, j'ai combiné un deuxième appareil destiné à rejouer les morceaux inscrits au mélographe, non pas seulement sur le clavier où ils avaient été joués une première fois, mais sur tout autre clavier.

» Les bandes mélographiques, pour être rendues lisibles par des organes mécaniques, doivent subir une opération : la perforation ; les traits doivent être transformés en trous. Pour effectuer ce travail, j'ai construit un outil spécial, simple et d'un maniement facile, à l'aide duquel on exécute rapidement cette besogne. Je me contente de le mentionner, au lieu de le décrire, pour ne point allonger ma Communication.

---

(1) *Comptes rendus*, même Tome, p. 1502.



» L'appareil qui traduit les bandes perforées en morceaux exécutés a été nommé par moi *mélotrope*. Son nom indique qu'il suffit pour le faire fonctionner de communiquer un mouvement de rotation à quelqu'une de ses pièces. On l'actionne effectivement à l'aide d'une manivelle.

» Le mélotrope se présente extérieurement sous la forme d'une caisse parallélépipédique que l'on installe au-dessus d'un clavier à l'aide d'équerres spécialement disposées à cet effet. A travers le fond de l'appareil sortent une série de doigts ou pilotes garnis de buffle, qui, dans le fonctionnement de l'appareil, recevant une impulsion de l'intérieur, descendent sur les touches et les actionnent. La manœuvre de chaque touche comporte un certain groupe d'organes, et le mélotrope contient autant de groupes semblables qu'il y a de touches à actionner.

» La force nécessaire au jeu de chaque touche est prise sur un cylindre qui reçoit de l'extérieur un mouvement de rotation continue. A chaque pilote est fixé, par une de ses extrémités, un cordon qui fait deux tours et demi dans une gorge pratiquée sur le cylindre en question et vient, par l'autre extrémité, s'attacher à un petit secteur de bois. La circonférence de ce secteur est, au repos, toute proche de la surface du cylindre moteur, mais n'y touche point, de telle sorte que le cylindre moteur peut tourner sans entraîner le secteur. Cependant, par le jeu des pièces de l'appareil, le secteur vient-il à être amené, d'un petit mouvement, au contact du cylindre moteur, il se trouve embrayé par action de frottement, se soulève, exerce un effort de traction sur le brin du cordon qui lui est fixé, et, suivant les lois du frottement des cordes sur les cylindres, à l'autre extrémité du cordon se trouve disponible une force incomparablement plus considérable dont l'effet est d'enfoncer le pilote et la touche du piano correspondante. De même qu'un mouvement d'approche du secteur détermine l'embrayage et la marche en avant du pilote, de même un petit recul du secteur permet le débrayage et le retour en arrière du pilote, rappelé par un ressort antagoniste.

» Tout le principe de l'appareil réside dans l'application que je viens de décrire des lois du frottement. On trouve là l'exemple d'un servo-moteur d'un nouveau genre et dont la docilité est merveilleuse. Pour donner une idée de ses qualités à ce dernier point de vue, il suffit de dire que le mécanisme du mélotrope permet de faire entendre une note répétée jusqu'à quinze fois dans une seconde.

» Il est inutile d'entrer ici dans le détail des dispositions qui soumettent le jeu des secteurs d'embrayage au passage des trous de la bande perforée

en face des organes de lecture, non plus que du mécanisme d'entraînement des bandes.

» Nous nous arrêterons seulement, avant de terminer, à l'explication d'un procédé qui permet de jouer avec expression, c'est-à-dire à volonté fort ou doucement. L'énergie avec laquelle un marteau de piano frappe la corde dépend de la force qui actionne la touche et de la vitesse de cette action; mais on peut également la modérer en ne conduisant pas la touche à fond et limitant son enfoncement à un degré variable. C'est à ce dernier moyen que je me suis arrêté pour mon appareil. On peut voir, en haut de la face antérieure du mélotrope, une petite poussette dont la manœuvre déplace la butée destinée à limiter la course des secteurs d'embrayage et, par suite, des pilotes et des touches.

» Le mélotrope imaginé pour servir de complément au mélographe constitue en lui-même un instrument propre à jouer de la musique automatique. Industriellement, c'est peut-être de ce côté que lui est réservé le meilleur avenir. Grâce au mélographe, il est facile de lui constituer un répertoire de morceaux joués par des artistes et dénués, par suite, du caractère de sécheresse qu'imprimaient à la musique mécanique les anciens procédés de piquage. »

*ÉLECTRICITÉ. — Sur une relation entre l'effet Peltier et la différence de niveau potentiel entre deux métaux. Note de M. P. DUHEM, présentée par M. Debray.*

« Lorsque deux métaux sont en contact, l'électricité se distribue sur ces deux métaux de telle manière que la fonction potentielle, constante à l'intérieur de chacun d'eux, présente de l'un à l'autre une différence qui dépend uniquement de la nature des deux métaux en contact et de la température.

» D'autre part, lorsqu'une charge électrique passe de l'un des métaux sur l'autre, elle produit, au voisinage de la surface de contact, un dégagement de chaleur proportionnel à la charge transportée et à un coefficient qui dépend uniquement de la nature des métaux et de la température. C'est le phénomène découvert par Peltier.

» On a longtemps supposé qu'il y avait proportionnalité entre la différence de niveau potentiel de deux métaux en contact et le coefficient qui règle le phénomène de Peltier pour ces deux métaux. L'expérience a con-

damné cette manière de voir, à laquelle il n'est plus possible d'ajouter foi depuis les nombreuses déterminations données par M. Pellat.

» Sir W. Thomson a montré comment l'effet Peltier et l'effet analogue qui se produit entre deux parties inégalement chaudes d'un même métal se reliaient aux forces électromotrices thermo-électriques. J'ai montré dans un Mémoire spécial <sup>(1)</sup> comment les principes du potentiel thermodynamique, dont j'avais développé ailleurs <sup>(2)</sup> l'application aux différences de niveau potentiel et au phénomène de Peltier, permettaient d'éliminer certaines difficultés que présentait la théorie de Sir W. Thomson,

» Je me propose de montrer aujourd'hui comment les mêmes principes permettent de découvrir une relation entre l'effet Peltier et la différence de niveau potentiel entre deux métaux.

» Un système étant formé de deux métaux A et B, à la température T, si l'on désigne par  $\Phi$  son potentiel thermodynamique sous la pression constante P, par  $\sigma$  son volume, par U et S l'énergie interne et l'entropie qu'il posséderait s'il était à l'état neutre, par W son potentiel électrostatique, par  $\theta_A$  et  $\theta_B$  deux quantités relatives à chacun des deux métaux, par  $Q_A$  et  $Q_B$  les charges réparties respectivement sur chacun d'eux, par E l'équivalent mécanique de la chaleur, on a

$$(1) \quad \Phi = E(U - TS) + P\sigma + W + \theta_A Q_A + \theta_B Q_B.$$

» Soient  $V_A$  et  $V_B$  les niveaux potentiels sur les deux métaux;  $\varepsilon$  une constante égale à 1 dans le système électrostatique. Lorsque l'électricité est en équilibre, on a

$$(2) \quad D \equiv V_B - V_A = \frac{1}{\varepsilon} (\theta_A - \theta_B).$$

» Soit  $\Sigma$  l'entropie du système. On a

$$(3) \quad ET\Sigma = ETS + H_A Q_A + H_B Q_B,$$

$H_A$  et  $H_B$  étant des constantes spécifiques des deux métaux comme  $\theta_A$  et  $\theta_B$ .

» Lorsque la charge  $Q_B$  croît de  $dQ_B$  aux dépens de  $Q_A$ , le dégagement

<sup>(1)</sup> *Applications de la Thermodynamique aux phénomènes thermo-électriques* (Annales scientifiques de l'École Normale supérieure, 3<sup>e</sup> série, t. II, p. 405; 1885).

<sup>(2)</sup> *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, I<sup>re</sup> Partie, Chap. I.



( 1608 )

de chaleur produit, en vertu du phénomène de Peltier, a pour valeur

$$(4) \quad L dQ_B = A(H_A - H_B) dQ_B,$$

$A = \frac{1}{E}$  étant l'équivalent calorifique du travail.

» Mais, d'autre part, M. Massieu a donné la relation

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = - E \Sigma,$$

qui, en vertu de l'égalité (1) et de l'égalité

$$T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + P \frac{\partial \sigma}{\partial T},$$

donne

$$(5) \quad \Sigma = S - A \left( Q_A \frac{\partial \theta_A}{\partial T} + Q_B \frac{\partial \theta_B}{\partial T} \right).$$

» La comparaison des égalités (3) et (5) donne

$$(6) \quad H_A = - T \frac{\partial \theta_A}{\partial T}, \quad H_B = - T \frac{\partial \theta_B}{\partial T}.$$

» L'égalité (4) devient alors, en vertu de l'égalité (2),

$$(7) \quad L = - A \varepsilon T \frac{\partial D}{\partial T}.$$

» *Le coefficient de l'effet Peltier est proportionnel au produit de la température absolue et de la dérivée de la différence de niveau par rapport à la température.*

» Dans le cas particulier, étudié par M. Clausius, où  $L$  est proportionnel à  $T$ , il en est de même de  $D$ , et l'on retrouve la relation admise autrefois comme générale

$$L = - A \varepsilon D.$$

» Si les deux métaux  $A$  et  $B$  forment un couple dont les deux soudures ont les températures  $T_0$  et  $T_1$ , la force électromotrice de ce couple a pour valeur, d'après la théorie de Sir W. Thomson,

$$\mathcal{E} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{H_A(T) - H_B(T)}{T} dT.$$

» D'après les égalités (2) et (6), cette formule devient

$$(8) \quad \mathcal{E} = - \varepsilon [D(T_1) - D(T_0)].$$

» *La force électromotrice d'un couple thermo-électrique est égale (dans le système électrostatique) à l'excès de la différence de niveau potentiel qui existe entre les deux métaux à la soudure froide sur la différence de niveau qui existe à la soudure chaude.* »

ÉLECTRICITÉ. — *Action d'un champ électrostatique sur un courant variable.*

Note de M. VASCHY, présentée par M. Cornu.

« Lorsque l'intensité d'un champ magnétique vient à varier, un conducteur fermé placé dans ce champ est traversé par des courants induits, et, d'une manière générale, en chaque point de l'espace prend naissance une force électrique (ou force électromotrice induite par unité de longueur) que l'on sait calculer. En d'autres termes, les variations du champ magnétique développent un véritable champ électrostatique qui doit exercer une action mécanique sur les corps électrisés. En vertu du principe de l'égalité de l'action et de la réaction, ceux-ci doivent réagir sur les aimants ou les courants *variables* auxquels est dû le champ magnétique.

» Considérons, par exemple, un aimant infiniment court dont le moment  $\mathfrak{M}$  varie de  $d\mathfrak{M}$  dans le temps  $dt$ . La force électrique  $E$  induite par cette variation en un point situé à la distance  $r$  est, comme on sait, perpendiculaire au plan du rayon vecteur  $r$  et de la direction  $d\mathfrak{M}$  et égale à

$$E = \frac{d\mathfrak{M}}{dt} \frac{\sin \theta}{r^2},$$

$\theta$  désignant l'angle du rayon  $r$  et de la direction  $d\mathfrak{M}$ . Si, au point où existe cette force électrique, se trouve une charge  $q$  d'électricité, elle subit une force mécanique égale à

$$F = E q = \frac{q}{r^2} \frac{d\mathfrak{M}}{dt} \sin \theta = \frac{1}{k} f \frac{d\mathfrak{M}}{dt} \sin \theta,$$

désignant la force électrostatique  $k \frac{q}{r^2}$  développée par la charge  $q$  au point où se trouve l'aimant  $\mathfrak{M}$  (loi fondamentale d'Électrostatique).

» Cette force  $F$ , prise en sens contraire, n'est autre chose que la réaction du champ électrostatique dû à  $q$  sur l'aimant variable. Elle est perpendiculaire au plan des directions  $f$  et  $\frac{d\mathfrak{M}}{dt}$ , et égale, au facteur  $\frac{1}{k}$  près, à

l'aire du parallélogramme construit sur  $f$  et  $\frac{d\mathcal{M}}{dt}$  comme côtés. Elle s'obtient donc par la même règle que l'action d'une force magnétique  $f$  sur un élément de courant  $i$  de longueur  $ds$  dirigé suivant  $\frac{d\mathcal{M}}{dt}$  et tel que l'on ait  $i ds = \frac{d\mathcal{M}}{dt}$ . Seulement, pour un observateur placé le long de  $\frac{d\mathcal{M}}{dt}$  et regardant dans le sens de  $f$ , la poussée  $F$  a lieu vers sa droite, tandis que la poussée sur le courant  $i ds$  aurait lieu vers sa gauche. Si, au lieu d'une seule charge  $q$ , on en avait un nombre quelconque,  $f$  désignant la force électrostatique résultante, la force mécanique  $F$  serait encore donnée par la même règle.

» Remplaçons l'aimant par un courant équivalent, c'est-à-dire tel que l'on ait  $\mathcal{M} = \frac{Si}{k}$ ,  $S$  désignant la surface embrassée par le courant et  $k$  le coefficient de la formule fondamentale de magnétisme (analogue à  $k$ ). On voit que l'action exercée par le champ électrostatique sur le courant, lorsque l'intensité  $i$  varie, est donnée par la formule

$$F = \frac{1}{kk'} f S \frac{di}{dt} \sin \theta.$$

Elle est normale à  $f$ , ainsi qu'à l'axe du courant, et, par suite, est située dans le plan du courant  $i$ .

» Le produit  $kk'$  est, quel que soit le système d'unités adopté, le carré d'une vitesse  $a$ , dont la valeur numérique est, dans le cas de l'air,  $3 \times 10^{10}$  centimètres par seconde. Si donc on suppose la force  $f$  parallèle au plan du courant ( $\theta = \frac{\pi}{2}$ ), l'impulsion totale subie par le circuit, lorsque l'intensité croît de 0 à  $i$ , est

$$\int F dt = \frac{1}{a^2} f Si.$$

Pour un solénoïde droit, de longueur  $l$ , contenant  $N$  spires par unité de longueur, l'action serait multipliée par  $Nl$ .

» Dans le cas où le champ électrostatique serait celui qui existe entre deux plateaux parallèles, situés à la distance  $e$  et chargés à la différence de potentiel  $V$ , on aurait

$$f = \frac{V}{e} \quad \text{et} \quad \int F dt = \frac{VNlSi}{a^2 e}.$$

On peut donc se rendre compte de la grandeur de cette impulsion; elle



est, en général, très minime, comme on peut s'en convaincre par des exemples numériques.

» D'après ce que nous venons de voir, lorsque deux courants variables  $i$  et  $i'$  se trouvent en présence, les variations de l'un donnent naissance à un champ électrostatique qui agit sur l'autre. Ainsi deux solénoïdes fermés, qui n'agissent pas l'un sur l'autre lorsque les courants sont fixes, s'influenceront dans l'état variable. Cette action est d'ailleurs excessivement faible. On peut la calculer exactement comme l'on calcule l'action de deux courants l'un sur l'autre. Par exemple, un solénoïde de section  $S_1$ , contenant  $N_1$  spires par unité de longueur, équivalent à un aimant dont le moment est  $\frac{N_1 S_1 i_1}{k'}$  par unité de longueur : soit  $\frac{N_1 S_1 i_1}{k'} ds = \mathfrak{M}$  pour une longueur  $ds$ ; et l'action de cet aimant se calculant comme celle d'un élément de courant  $i ds = \frac{d\mathfrak{M}}{dt}$ , ainsi qu'on l'a vu plus haut, l'action réciproque de deux solénoïdes ( $N_1 S_1 i_1$ ,  $N_2 S_2 i_2$ ) se calculera comme celle de deux courants, d'intensités  $\frac{N_1 S_1}{k'} \frac{di_1}{dt}$  et  $\frac{N_2 S_2}{k'} \frac{di_2}{dt}$ , qui circuleraient le long des axes des solénoïdes.

» En ce qui concerne l'action réciproque de deux aimants ou courants variables, M. O. Hertz avait émis déjà l'opinion que deux solénoïdes fermés doivent agir l'un sur l'autre pendant la période variable (*Wiedemann's Annalen et Journal de Physique*, p. 482; 1885). »

ELECTRICITÉ. — *Sur la conductibilité des sels anormaux et des acides en dissolution étendue*. Note de M. E. BOUTY, présentée par M. Lippmann.

« La résistance spécifique  $r$  d'un sel neutre normal en dissolution étendue peut être représentée par la formule

$$(1) \quad r = \frac{1}{m} 12^{\text{ohms}}, 332 \frac{1 + K m^{\frac{1}{3}}}{1 + 0,03333 t},$$

qui se déduit de celles que j'ai indiquées antérieurement (<sup>1</sup>).  $m$  est le nombre d'équivalents de sel en grammes par litre de dissolution, et doit

(<sup>1</sup>) Voir *Comptes rendus*, t. CII, p. 1097 et 1372, et *Journal de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. VI, p. 5.

être  $< 0,1$ ;  $K$  est un coefficient caractéristique de chaque sel; la formule s'applique entre  $t = 0^{\circ}$  et  $t = 30^{\circ}$ .

» L'extrême simplicité de ces résultats disparaît en partie quand on s'adresse aux sels anormaux et, en particulier, aux acides. La conductibilité, liée comme je l'ai établi, à l'anomalie de l'électrolyse (<sup>1</sup>), suit, pour chacun de ces corps, une loi particulière. Toutefois, la variation de la résistance moléculaire  $mr$  à température constante est encore très sensiblement proportionnelle à un facteur  $1 + Km^{\frac{1}{3}}$ , et l'on a

$$(2) \quad r = \frac{1}{m} A \frac{1 + Km^{\frac{1}{3}}}{1 + \alpha t + \beta t^2};$$

mais la limite  $A$  et les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  varient d'un corps à un autre.

» L'électrolyse des acides sulfurique, azotique et chlorhydrique présentant sensiblement la même anomalie, il y avait intérêt à savoir si la limite  $A$  et les coefficients de température sont ou non rigoureusement les mêmes pour ces trois acides. A cet effet, j'ai pris comme point de départ un acide sulfurique pur du commerce, que M. Joly a bien voulu doser, et qui m'a ensuite servi de terme de comparaison pour titrer les autres liqueurs. Les résistances ont été rapportées à celle de la dissolution normale de chlorure de potassium dont on connaît la valeur absolue (<sup>2</sup>).

» *a. Acide sulfurique.* — La résistance spécifique à  $0^{\circ}$  d'une liqueur normale contenant 40<sup>gr</sup> d'acide sulfurique anhydre par litre est 2,237 fois plus faible que celle de la liqueur normale de chlorure de potassium. Elle a donc pour valeur  $\frac{15^{\text{ohms}},415}{2,237} = 6^{\text{ohms}},623$ . Elle varie avec la température proportionnellement au facteur

$$\frac{1}{1 + 0,01981 t - 0,00075 t^2}.$$

» J'ai comparé les résistances spécifiques des dissolutions étendues d'acide sulfurique à celle de la liqueur normale du même acide prise pour unité. Le Tableau suivant donne les valeurs de la résistance moléculaire à  $0^{\circ}$ ,

$$\rho_0 = mr_0,$$

(<sup>1</sup>) Voir *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 797, et *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. III, p. 448.

(<sup>2</sup>) Voir *Comptes rendus*, t. CII, p. 1097.

<i>m.</i>	$\rho_0$		Différence.
	observé.	calculé.	
0,01.....	0,8412	0,8441	+0,0029
0,05.....	0,7723	0,7683	—0,0041
0,02.....	0,6995	0,6915	—0,0080
0,01.....	0,6411	0,6472	+0,0061
0,005.....	0,6101	0,6120	+0,0019
0,002.....	0,5804	0,5764	—0,0040
0,001.....	0,5517	0,5558	+0,0041

» Les valeurs calculées de  $\rho_0$  ont été obtenues par la formule

$$\rho_0 = 0,4766 \left( 1 + 1,661 m^{\frac{1}{3}} \right);$$

on a donc

$$K = 1,661,$$

$$A = 6^{\text{ohms}},663 \cdot 0,4766 = 3^{\text{ohms}},157.$$

» A mesure que la dilution augmente,  $\alpha$  augmente et tend vers la limite

$$\alpha = 0,02108,$$

$\beta$  tend vers 0.

» *b. Acides azotique et chlorhydrique.* — Pour ces deux corps,  $K$  a sensiblement la même valeur

$$K = 0,3483,$$

et  $\beta = 0$  dans un intervalle très étendu. Le coefficient  $\alpha$  est sensiblement constant pour toutes les valeurs de  $m < 1$ . On a :

	A.	$\alpha$ .
	<sup>ohms</sup>	
Acide azotique.....	3,289	0,002242
» chlorhydrique.....	3,322	0,002335

Les valeurs de  $\alpha$  sont nettement différentes, quoique assez voisines. Il en est de même pour A.

» Si l'on compare entre eux les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique au plus grand état de dilution possible, on voit que les rapports de leurs résistances moléculaires varieront avec la température, quoique dans des limites assez étroites. En prenant pour unité la résistance limite de l'acide sulfurique aux différentes températures, les résistances correspondantes des deux autres seront :

	0°.	16°.	32°.
Acide azotique.....	1,042	1,026	1,017
» chlorhydrique.....	1,053	1,025	1,009



L'acide azotique, plus conducteur que l'acide chlorhydrique à 0°, est moins conducteur que lui à 32°.

» Si l'on essayait de comparer ces acides aux sels neutres, les résultats dépendraient essentiellement de la température. Ainsi, la résistance limite de l'acide sulfurique à 0° est 3,906 fois moindre que celle d'un sel normal; à 16°, elle n'est que 3,406 fois, et à 32°, que 3,165 fois moindre.

» Il demeure donc bien établi, comme je l'avais annoncé antérieurement (1), que les acides étendus se comportent, au point de vue de leur conductibilité, d'une manière qui varie d'un acide à un autre, *même dans le cas des acides sulfurique, azotique et chlorhydrique*, et que ces conductibilités ne sont pas directement comparables à celles des sels neutres. J'en apporterai de nouvelles preuves dans une prochaine Communication. »

CHIMIE. — *De la solubilité du sulfate de cuivre*. Note de M. A. ÉTARD, présentée par M. Cahours.

« I. Dans de précédentes Notes, j'ai fait remarquer que la solubilité représentée, selon l'usage constant, par des courbes qui expriment la quantité d'un corps que 100 parties de dissolvant peuvent dissoudre, c'est-à-dire le rapport  $\frac{\text{sel}}{\text{liquide}}$ , pour les sels, avait surtout un intérêt pratique. C'est une valeur arbitraire qui n'est pas en rapport immédiat avec les nombres chimiques. En prenant au contraire la quantité de sel anhydre contenue dans 100 parties de la dissolution, on a une ligne donnant la variation de la composition centésimale de cette solution, le rapport  $\frac{\text{sel}}{\text{sel} + \text{liquide}}$ .

» Les solubilités ainsi exprimées sont représentées par des droites.

» II. En examinant la solubilité du sulfate de cuivre, j'ai trouvé une ligne brisée formée de trois droites.

» Du sulfate de cuivre pur a été calciné légèrement au moufle et repris par l'eau; on sépare ainsi un peu de sel basique qui s'est formé et l'on est assuré que le sulfate de cuivre cristallisé que l'on obtient est aussi neutre que possible. Avec ces cristaux,  $\text{SO}^4\text{Cu}, 5\text{H}^2\text{O}$ , on a, pour représenter la

---

(1) *Comptes rendus*, t. XCIX, p. 30; *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. III, p. 478.

solubilité, une droite qui, entre  $-2^{\circ}$  et  $+55^{\circ}$ , est  $S = \gamma = 11,6 + 0,2614t$ . De  $55^{\circ}$  à  $105^{\circ}$  les quantités de sel anhydre contenues dans 100 parties de solution sont données par la formule  $\gamma = 26,5 + 0,3700.t$ . La ligne construite avec les documents publiés par les auteurs fait un certain angle avec la première droite de solubilité ci-dessus; elle coïncide avec la seconde.

» Dans cet intervalle de température je n'ai isolé aucun hydrate particulier expliquant la légère augmentation du coefficient angulaire, mais on observe cependant une perturbation dans les conditions d'équilibre de la solution, car il se dépose entre ces limites de température une petite quantité d'un sel insoluble basique, corrélatif d'une mise en liberté d'acide. Ce sel a été analysé : c'est une poudre cristalline verte, homogène; je lui ai trouvé la composition  $3\text{SO}^4\text{Cu}, 4\text{CuO}, 12\text{H}^2\text{O}$ .

» La solubilité du sulfate de cuivre de  $-2^{\circ}$  à  $+105^{\circ}$  est donc représentée par deux droites se raccordant à  $55^{\circ}$  ou dans une faible étendue autour de ce point. La limite de précision des analyses ne permet pas de préciser davantage. Dans les Traités cette solubilité est représentée de  $0^{\circ}$  à  $100^{\circ}$  par une courbe donnant le rapport  $\frac{\text{SO}^4\text{Cu}}{\text{H}^2\text{O}}$ .

» Au delà de  $100^{\circ}$ , il n'a pas été publié de documents sur la solubilité du sulfate de cuivre. Mes déterminations montrent qu'à  $103^{\circ}$ - $105^{\circ}$  cette solubilité subit une dernière modification. Entre  $105^{\circ}$  et  $190^{\circ}$  les quantités dissoutes sont données par la formule  $\gamma = 45,0 - 0,0293.t$ ; la solubilité décroît proportionnellement à l'augmentation de la température.

» Ce nouvel état d'équilibre est en relation avec la formation de l'hydrate  $\text{SO}^4\text{Cu}, 3\text{H}^2\text{O}$ . En effet, l'hydrate en excès contenu dans les tubes où la solution se fait à température élevée est d'un bleu pâle; analysé il conduit à la formule ci-dessus.

» L'hydrate  $\text{SO}^4\text{Cu}, 3\text{H}^2\text{O}$  peut se préparer en plaçant dans une étuve Wiesnegg réglant à  $108^{\circ}$ - $110^{\circ}$  une fiole contenant 1<sup>lit</sup> de solution de sulfate de cuivre saturée à l'ébullition. Après quarante-huit heures environ d'évaporation continue, on brise le vase et l'on enlève à la pince les plus beaux cristaux qu'on garde en tube scellé. Le sel à  $3\text{H}^2\text{O}$ , d'un bleu plus pâle que le sulfate ordinaire, se délite à l'air humide en fixant  $2\text{H}^2\text{O}$ ; il est dès lors difficile à mesurer. Des angles pris au goniomètre d'application font penser que cet hydrate, qui a l'aspect d'octaèdres orthorhombiques, appartient en effet au troisième système. Il est, en tout cas, à deux axes optiques. Des inclusions d'eau entraînent souvent la destruction spontanée

du sel trihydraté et des erreurs d'analyse. On avait déjà préparé le corps  $\text{SO}^4\text{Cu}, 3\text{H}^2\text{O}$ , mais seulement amorphe, par dessiccation ménagée. L'examen des courbes de solubilité permet de prévoir l'existence de nouveaux hydrates et de les isoler par des cristallisations chaudes. J'ai préparé ainsi divers chlorures, bromures, iodures et sulfates sur lesquels je reviendrai.

» III. La solubilité du sulfate de cuivre décroît avec la température. Le fait connu pour le sulfate de soude n'est que le cas particulier d'une règle plus générale. J'ai pu remarquer, en effet, en prenant des lignes complètes de  $0^\circ$  à  $180^\circ$ , que je publierai très prochainement, que tous les sulfates, sauf peut-être celui de potassium, ont une solubilité décroissante. Ce fait paraît en relation avec la fonction bibasique des acides; il s'étend à de nombreux sels d'acides bibasiques. »

CHIMIE. — *Sur la liqueur de Schweitzer et l'eau céleste.* Note de M. H. BAUBIGNY, présentée par M. Debray.

« Depuis que l'action nocive de l'oxyde de cuivre et de ses sels sur le mildew a été prouvée, leur emploi sous diverses formes est passé dans la pratique du traitement des vignes. La liqueur de Schweitzer et l'eau céleste constituant deux de ces remèdes préventifs, je crois utile de communiquer à l'Académie les observations que j'ai faites, il y a plusieurs années déjà, sur la transformation de la liqueur de Schweitzer en eau céleste et inversement.

» L'eau céleste, qui s'obtient en dissolvant dans l'ammoniaque les sels cuivriques neutres ou avec excès d'acide, est la solution ammoniacale d'un sel cuprico-ammonique, dont certains types, tels que



ont été préparés à l'état cristallisé. La liqueur de Schweitzer, qui peut se faire en traitant de même l'oxyde de cuivre hydraté, est la solution ammoniacale de la base cuprico-ammonique dont l'hydrate cristallisé  $(\text{CuO}, 2\text{AzH}^3) + 4\text{HO}$  a été isolé par Malaguti et Sarzeau.

» L'eau céleste et la liqueur de Schweitzer se comportent en effet comme la solution ammoniacale de ces sels cuprico-ammoniques ou celle de la base, et elles se décomposent, si on les additionne d'un grand excès d'eau, en donnant un dépôt d'hydrate d'oxyde de cuivre, exactement comme cela a lieu pour l'oxyde cuprico-ammonique et pour ses sels pris en solu-



tion ammoniacale; l'acide du sel cuprico-ammonique dans le cas de l'eau céleste restant en solution à l'état du sel d'ammoniaque <sup>(1)</sup>.

» Ainsi la seule différence entre les deux liquides est que le réactif de Schweitzer contient la base cuprico-ammonique à l'état de liberté, et l'eau céleste à l'état de sel. Comme conséquence il doit résulter :

» 1° Que la solution ammoniacale de tout sel basique de cuivre doit constituer un mélange d'eau céleste et de liqueur de Schweitzer; et l'expérience le vérifie, car la cellulose s'y dissout et d'autant plus, toutes choses égales d'ailleurs, que le sel employé est plus basique.

» 2° Que la base cuprico-ammonique n'est nullement déplacée dans ses sels par l'ammoniaque, puisqu'une eau céleste, même très riche en gaz ammoniac, n'acquiert jamais la propriété de dissoudre la cellulose. Par suite, l'action inverse doit avoir lieu, c'est-à-dire que, si à une liqueur de Schweitzer on ajoute un sel ammoniacal, on doit la transformer en eau céleste. En effet, si à certain volume du réactif de Schweitzer contenant un poids connu de métal et saturé de cellulose on verse goutte à goutte une solution titrée d'un de ces sels, on voit la cellulose se précipiter progressivement et, quand la quantité d'acide ajoutée sous forme de sel d'ammoniaque est celle qui serait nécessaire pour former un sel neutre avec l'oxyde de cuivre en présence, il n'y a plus de cellulose en dissolution.

» L'action se produit même avec le carbonate d'ammoniaque ou en quelques instants par un courant d'acide carbonique. On voit donc que, si l'on abandonne à l'air la liqueur de Schweitzer, elle se modifiera par l'absorption d'acide carbonique qui donnera du carbonate cuprico-ammonique, et finalement elle sera transformée en eau céleste, puisque le réactif de Schweitzer ne peut être constitué que par la solution ammoniacale de la base libre.

» L'ancien procédé classique de préparation de ce réactif par l'arrosage du cuivre avec l'ammoniaque en présence de l'air, abstraction faite des pertes forcées de gaz ammoniac et de ses manipulations laborieuses, est donc loin d'être parfait, puisqu'il y a formation de carbonate et production aussi de nitrile d'ammoniaque, ainsi que l'a démontré M. Peligot, et que

---

(1) Pour tous les autres métaux dont les oxydes sont solubles dans l'ammoniaque le même phénomène de précipitation de l'oxyde a lieu, si l'on ajoute de l'eau à la solution ammoniacale de leurs sels. Il n'y a d'exception que pour l'*argent*, sauf le cas où le sel d'argent est insoluble dans l'eau, comme le chlorure par exemple.

la présence de ces sels diminue l'activité dissolvante de la base cuprico-ammonique sur la cellulose.

» Au contraire, le sulfate de potasse, le chlorure de sodium n'étant décomposables ni par l'ammoniaque, ni par la base cuprico-ammonique, leur présence dans le liquide de Schweitzer ne devait point modifier ses propriétés. L'expérience confirme en effet que l'addition de sels alcalins est sans influence; et ainsi s'explique la transformation de l'eau céleste en liqueur de Schweitzer, susceptible de dissoudre la cellulose, si l'on ajoute une base alcaline à l'eau céleste.

» Il est donc plus rationnel, pour préparer le réactif de Schweitzer, de précipiter la solution d'un sel de cuivre, le sulfate par exemple, par la quantité théorique de soude (1) et de redissoudre l'oxyde hydraté dans l'ammoniaque.

» Pour les besoins viticoles, l'épuisement de la bouillie bordelaise, à l'aide de l'ammoniaque, dissolvant les sels basiques de cuivre, en laissant un résidu de chaux et sulfate de chaux, suffirait certes. En tout cas, ce serait plus commode et plus avantageux que le procédé par arrosage du cuivre avec l'ammoniaque, tel qu'on l'a pratiqué, et remis aujourd'hui en usage dans les pays de vignobles, en vue de cette préparation; car, si l'on songe que le liquide employé pour le traitement est ramené par dilution avec l'eau ordinaire de façon à ne contenir que moins de  $\frac{1}{4}$  de gramme de cuivre par litre, que les manipulations se font à l'air, et qu'on projette ce liquide sur la vigne à l'aide d'un pulvérisateur, on est en droit de se demander si finalement l'agent préservatif préparé comme liqueur de Schweitzer n'est pas plutôt, en majeure partie au moins, de l'eau céleste régénérée. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide cyano-acétique*. Note de M. **LOUIS HENRY**, présentée par M. Friedel.

« A l'occasion de mes recherches sur la valeur relative des quatre unités d'action chimique du carbone, j'ai dû préparer de notables quantités d'acide cyano-acétique  $\text{CAz}-\text{CH}^2-\text{CO}(\text{OH})$ . J'en ai profité pour examiner les propriétés de l'hydrogène, du chaînon médian, méthylène  $>\text{CH}^2$ .

---

(1) On doit éviter toute élévation de température pour obvier à la formation d'oxyde de cuivre anhydre difficilement soluble dans l'ammoniaque.

» On sait avec quelle facilité le sodium s'y substitue dans l'éther malonique; j'ai constaté aussi qu'il est remplaçable par certains métaux et notamment par l'argent dans le nitrile malonique  $\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CAz}$ ; on sait d'ailleurs que dans le méthane mono-azoté  $\text{HCAz}$  ou l'acide cyanhydrique, l'hydrogène a un caractère franchement basique. Il était à prévoir que l'hydrogène  $=\text{CH}^2$  de l'acide cyano-acétique; composé intermédiaire entre l'acide malonique et le nitrile malonique, présenterait aussi, sous la double influence du chaînon *acide*  $-\text{COOH}$  et du chaînon nitrile  $-\text{CAz}$ , le caractère basique.

» Mes prévisions ont été complètement confirmées par l'expérience.

» Le sodium réagit vivement et rapidement, dès la température ordinaire, sur le cyano-acétate d'éthyle dissous dans l'éther anhydre. L'hydrogène se dégage avec abondance et l'éther cyano-acétique se transforme rapidement en une matière blanche pulvérulente, insoluble dans ce dissolvant. Dans les mêmes conditions, le malonate d'éthyle fournit une masse molle, de consistance et d'aspect gélatineux. Le cyano-acétate d'éthyle monosodé  $\text{CAz}-\text{CHNa}-\text{CO}(\text{OC}^2\text{H}^5)$  est beaucoup plus aisé à obtenir et plus facile à manier à cause de sa nature pulvérulente. C'est une poussière blanche, fort légère, très hygroscopique et aisément fusible. J'y ai trouvé 17,6 pour 100 de sodium, la formule  $\text{CAz}-\text{CHNa}-\text{CO}(\text{OC}^2\text{H}^5)$  en demande 17,03.

Les éthers haloïdes réagissent très aisément sur le cyano-acétate d'éthyle monosodé.

» Avec les iodures de méthyle, d'éthyle et d'allyle, j'ai obtenu les dérivés correspondants; ce sont tous des corps liquides insolubles et plus denses que l'eau, d'une odeur agréable autre que celle du cyano-acétate lui-même.

» Le méthyle-cyano-acétate éthylique  $\text{CAz}-\text{CH}(\text{CH}^3)-\text{CO}(\text{OC}^2\text{H}^5)$  bout à  $194^\circ$ , densité de vapeur trouvée 4,34; calculée 4,38.

» L'éthyle-cyano-acétate  $\text{CAz}-\text{CH}(\text{C}^2\text{H}^5)-\text{CO}(\text{OC}^2\text{H}^5)$  bout à  $204^\circ-205^\circ$ : densité de vapeur trouvée, 4,63; calculée, 4,87.

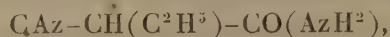
» L'allyle-cyano-acétate  $\text{CAz}-\text{CH}(\text{C}^3\text{H}^5)-\text{CO}(\text{OC}^2\text{H}^5)$  bout à  $215^\circ-220^\circ$ .

» La réaction de l'ammoniaque aqueuse sur le cyano-acétate d'éthyle est très rapide; après quelques instants, l'éther disparaît et l'évaporation spontanée du liquide à l'air, en dégageant l'excès d'ammoniaque, laisse déposer d'abondants cristaux de cyano-acétamide. Il n'en est pas de même



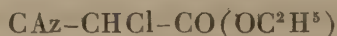
des dérivés étherés que je viens de signaler; l'ammoniaque ne les transforme que fort lentement en amides.

» La cyano-acétamide  $\text{CAz}-\text{CH}^2-\text{CO}(\text{AzH}^2)$  cristallise de l'alcool en petites aiguilles fusibles à  $118^\circ$ . L'éthyl-cyano-acétamide



cristallisée dans le même dissolvant, se présente sous forme de petites paillettes nacrées fusibles à  $113^\circ$ . J'ajouterai que le chlorocarbonate d'éthyle  $\text{ClCO}(\text{OC}^2\text{H}^5)$  réagit aussi fort aisément sur le cyano-acétate d'éthyle monosodé, le produit  $\text{CAz}-\text{CH}-(\text{CO}-\text{OC}^2\text{H}^5)^2$  est solide et cristallisable. Les dérivés méthylque, éthylique et allylique s'obtiennent aussi fort aisément, suivant la méthode de MM. Conrad et Limpach, par l'action des iodures correspondants sur le produit de la réaction de l'éthylate sodique dans l'alcool sur le cyano-acétate d'éthyle.

» L'hydrogène du chaînon  $>\text{CH}^2$  de l'acide cyano-acétique est aussi très facilement attaqué par les éléments négatifs; le chlore et le brome s'y substituent avec une netteté remarquable. Ce dérivé monochloré



constitue un liquide incolore, exhalant une forte odeur piquante, comme la chloropicrine; il bout vers  $190^\circ$ : densité de vapeur trouvée, 5,11; calculée, 5,09.

» J'en étais là de ces recherches, commencées depuis plusieurs mois déjà, lorsque j'ai lu la Notice de M. A. Haller sur la cyano-acétophénone, insérée dans le dernier numéro des *Comptes rendus*, t. CIV, p. 1448 (3 mai 1887).

» A la suite de recherches préliminaires, M. Haller constate, à la fin de cette Notice, que l'hydrogène dans le cyano-acétate d'éthyle est susceptible de s'échanger contre du sodium; il ajoute qu'il se propose de faire réagir sur ce composé sodé des éthers iodhydriques et des chlorures d'acides.

» C'est la Note de M. Haller qui me décide à faire connaître, quelque incomplets qu'ils soient encore, les résultats que j'ai obtenus jusqu'ici.

» On sait avec quelle facilité l'acide cyano-acétique se dédouble, sous l'action de la chaleur notamment, en gaz carbonique  $\text{CO}^2$  et acétonitrile (<sup>1</sup>). On peut s'attendre à ce que les dérivés de l'acide cyano-acétique

---

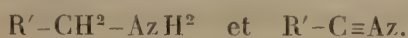
(<sup>1</sup>) Dans une prochaine Communication, j'examinerai la distillation sèche de l'acide cyano-acétique, qui est un acte assez complexe.

se comporteront de même en fournissant des nitriles, dérivés de l'acétonitrile  $\text{CAz}-\text{CH}^3$ . C'est ce que je me propose d'examiner.

» J'ajouterai, en terminant, que l'acide cyano-acétique, dont la préparation est aisée, peut être obtenu en cristaux bien définis, d'une parfaite blancheur. Ce corps ne fond pas à  $55^\circ$ , comme l'indique M. Van t'Hoff, mais à  $65^\circ$ - $66^\circ$ . »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'ammoniaque sur quelques dérivés chlorés de l'éthane; fixation directe des éléments de l'ammoniaque sur des composés non saturés.* Note de M. ENGEL, présentée par M. Friedel.

« On connaît, en Chimie organique, des composés de formule



(R étant un radical alcoolique), dans lesquels l'azote est fixé au carbone par une ou par trois valences. Les composés  $\text{R}-\text{C}=\text{AzH}$ , dans lesquels le charbon et l'azote échangent deux de leurs valences, ne sont pas connus d'une manière certaine. Ainsi l'éthylidène-imide  $\text{CH}^3-\text{CH}=\text{AzH}$  n'a pas été isolée. On envisage pourtant comme dérivés de ce corps quelques-uns des composés que l'on obtient en traitant l'aldéhydate ammonique par les sels d'argent. Ex.:  $\text{Ag}^2 \text{SO}^4 (\text{C}^2\text{H}^4 \text{AzH})^3$ .

» L'éthylène-imide  $\text{CH}^2-\text{AzH}-\text{CH}^2$  est également inconnue. Mais on peut considérer la pipéridine comme un homologue supérieur de ce corps.

» En vue de trouver un mode de préparation de ces composés, j'ai fait agir l'ammoniaque sur divers dérivés chlorés et chloro-iodés de l'éthane. Les résultats obtenus montrent qu'il n'était pas possible d'arriver ainsi, du moins d'une manière facile et sûre, au but qu'on s'était proposé d'atteindre. Quelques-uns des faits observés dans cette étude font l'objet de la présente Note.

» 1<sup>o</sup> *Action de l'ammoniaque sur le chlorure de vinyle.* — Le chlorure de vinyle  $\text{CH}^2=\text{CHCl}$ , sous l'influence de l'ammoniaque, devait vraisemblablement donner naissance à l'amine  $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{AzH}^2$  inconnue. Mais de même que l'alcool vinylique  $\text{CH}^2=\text{CHOH}$  de M. Berthelot paraît se transformer en son isomère plus stable, l'aldéhyde  $\text{CH}^3=\text{CO}-\text{H}$ , de même il était à présumer que la vinylamine se transformerait en éthylène ou en éthylidène-imide.

» Pour faire agir l'ammoniaque sur le chlorure de vinyle, on a recueilli le gaz obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure d'éthylène, après l'avoir préalablement lavé dans un peu d'alcool froid, dans une série de trois flacons de Woolf renfermant, les deux premiers de l'alcool saturé d'ammoniaque, le dernier de l'alcool. Au bout de peu de temps, le contenu des deux premiers flacons ne dissout plus de chlorure de vinyle; ce gaz est alors retenu dans le flacon renfermant de l'alcool sans gaz ammoniac. L'opération terminée, on mélange le contenu des trois flacons.

» *a.* A la température ordinaire, l'ammoniaque n'agit pas sur le chlorure de vinyle. Après trois mois de contact, c'est à peine si l'on a pu déceler qualitativement un peu de chlore précipitable par l'azotate d'argent dans le mélange des deux corps préalablement acidulé par l'acide azotique (<sup>1</sup>). Même résultat pour le bromure de vinyle.

» *b.* A 100°, action presque nulle après plusieurs jours de chauffe. On sait que, dans les mêmes conditions, le chlorure d'éthyle cède son chlore à l'ammoniaque en une ou deux heures. Le chlorure de vinyle présente donc une résistance considérable à l'action de l'ammoniaque.

» *c.* A 150°-160°, l'action a lieu. Si l'alcool qui tient l'ammoniaque et le chlorure de vinyle en solution est très fort, il se dépose au bout de vingt-quatre heures dans le tube des cristaux de chlorure ammonique qui, après soixante-douze heures de chauffe, n'augmentent plus sensiblement. Mais, même à 150°, l'action ne paraît pas avoir lieu si l'ammoniaque n'est pas en grand excès. Ainsi, du bromure de vinyle est resté inaltéré après avoir été chauffé pendant quarante-huit heures à 150°, en présence d'alcool ammoniacal renfermant 8<sup>mol</sup> d'ammoniaque dans 10<sup>cc</sup> de liquide.

» L'action de l'ammoniaque en grand excès sur le chlorure de vinyle est complexe. On peut isoler une première base dont la solution alcoolique étendue possède l'odeur du café torréfié et dont le chlorure est déliquescent et paraît s'altérer. Cette base n'existe qu'en petite quantité parmi les produits de la réaction, est difficile à isoler et n'a pu être jusqu'ici l'objet d'une étude suivie.

» Au contraire, on peut isoler facilement et comme produit principal de la réaction l'éthylène-diamine, facile à reconnaître. Son chlorure cristal-

---

(<sup>1</sup>) Ce fait exclut la présence du chlorure d'éthylène dans le mélange. On s'est toujours assuré ainsi de la pureté du chlorure de vinyle.



lise en longues aiguilles, transparentes et brillantes. Il a donné, à l'analyse :

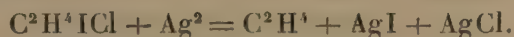
Chlore.		Théorie.
53,49	53,41	53,38

» La base isolée du chlorure bout à 117°-118°.

» Il ressort de ce fait que certains corps non saturés sont susceptibles de fixer directement les éléments de l'ammoniaque, d'où un nouveau procédé de synthèse des amines. J'ai obtenu ainsi plusieurs amines-acides en partant d'acides non saturés; je les décrirai dans une prochaine Communication.

» 2° *Action de l'ammoniaque sur le chloro-iodure d'éthylène.* — J'ai préparé une grande quantité de chloro-iodure d'éthylène et j'ai fait agir sur ce corps, dans diverses conditions de température, l'ammoniaque, soit en solution aqueuse, soit en solution alcoolique. Ces expériences ont été faites dans le but de constater s'il n'était pas possible de remplacer par  $\text{AzH}^2$  l'un des halogènes à l'exclusion de l'autre et d'obtenir ainsi le composé  $\text{CH}^2\text{AzH}^2-\text{CH}^2\text{Cl}$ , d'où, par la potasse alcoolique, un corps de formule  $\text{C}^2\text{H}^5\text{Az}$ .

» Dans toutes les conditions, on n'a obtenu que des bases éthyléniques; c'est-à-dire que les deux halogènes sont toujours éliminés simultanément<sup>(1)</sup>. Ces faits concordent avec plusieurs observations de M. Simpson. MM. Friedel et Silva ont, de leur côté, fait agir l'argent sur le chloro-iodure d'éthylène, dans l'espoir d'enlever l'iode et d'obtenir l'union des deux résidus  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}$ . Ils ont constaté la formation d'éthylène et de chlorure d'éthylène. Cette réaction est facile à expliquer par le départ simultané du chlore et de l'iode. L'argent, en quantité suffisante pour fixer la moitié des halogènes, réagit sur une première molécule de chloro-iodure d'éthylène suivant la formule



» La deuxième molécule de chloro-iodure d'éthylène réagit sur le chlorure d'argent formé pour donner, suivant le procédé connu, de l'iodure d'argent et du chlorure d'éthylène.

---

(1) *A fortiori*, le chlorure d'éthylène ne donne-t-il pas sous l'influence de l'ammoniaque le composé  $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CH}^2\text{AzH}^2$ . Je ne puis pas ne pas signaler que cette réaction figure dans l'excellent Traité de Chimie de M. Beilstein (1<sup>re</sup> édit., p. 397); mais elle est purement schématique et le corps  $\text{CH}^2-\text{ClCH}^2\text{AzH}^2$  n'a pas été obtenu jusqu'ici.

» 3° *Action de l'ammoniaque sur le chlorure d'éthylène chloré.* — L'ammoniaque réagit avec la plus grande facilité sur le chlorure d'éthylène chloré  $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CHCl}^2$ . L'action a lieu en faisant agir sur le carbure chloré soit une solution alcoolique, soit une solution aqueuse d'ammoniaque. Elle a lieu déjà à la température ordinaire; mais, dans ces diverses conditions, jamais un des halogènes n'est remplacé par  $\text{AzH}^2$  : il se forme d'une manière constante le composé  $\text{CH}^2=\text{CCl}^2$ , bouillant à  $37^\circ$ . L'ammoniaque en solution aqueuse ou en solution alcoolique agit donc dans ce cas comme la potasse alcoolique. Le rendement est théorique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les éthers isoamylsébacique et butylsébacique perchlorés.* Note de M. GEHRING.

« On introduit, dans un ballon muni d'un réfrigérant et exposé aux rayons solaires directs, de l'éther isoamylsébacique et l'on y fait passer un courant de chlore parfaitement desséché. Au commencement de la chloruration, tout le chlore est absorbé avec grande avidité et la chaleur dégagée est assez grande pendant les cinq ou six premières heures, pour qu'on ne puisse pas tenir le ballon à la main. A la lumière diffuse, l'action est encore fort énergique, et il y a pendant toute la durée de l'opération un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Quand la chaleur s'abaisse, on chauffe au bain d'huile en augmentant la température lentement jusqu'à  $230^\circ$  vers la fin de l'opération. L'éther mobile, sous l'action énergique du chlore, ne tarde pas à devenir visqueux et, après cinq ou six jours, on obtient une résine incolore, transparente, qui est complètement solide à la température ordinaire. Elle se laisse tirer en longs fils et rappelle par son odeur la térébenthine. Quoique ce produit soit solide, il continue à absorber le chlore et, après quelques jours, il devient de nouveau liquide en augmentant de poids continuellement. Environ quatre jours plus tard, après refroidissement, il se forme au sein du liquide des aiguilles blanches qui atteignent une longueur de  $0^{\text{m}},03$  à  $0^{\text{m}},04$ . Lorsqu'il y a une quantité de cristaux assez considérable, on les recueille en les égouttant à la trompe. Par une série d'opérations semblables, on enlève chaque jour une nouvelle quantité de cristaux, jusqu'à ce qu'ils deviennent si peu abondants qu'on les sublime tout simplement dans le col du ballon. Après une chloruration de seize jours, à raison de dix heures par jour, le rendement a cessé. Le produit obtenu est exprimé dans du papier buvard et desséché par une

exposition dans le vide en présence de chaux vive et d'acide sulfurique. Dans cet état, ce corps dégage des vapeurs fort irritantes qui provoquent le larmolement. Finalement, on le purifie par deux sublimations. Pour le rendre neutre au papier réactif, on peut le laver, soit à l'eau, soit à l'alcool, jusqu'à ce que ces véhicules ne se chargent plus d'acide.

» On obtient ainsi un produit qui, complètement desséché, répond par l'analyse à la formule du sébate d'isoamyle perchloré  $C^{10}Cl^{16}O^4(C^5Cl^{11})^2$ .

» Obtenu par sublimation, il se présente sous forme de longs prismes à base rhombique, demi-transparents comme la glace et fusibles à  $179^\circ$ . Il est volatil à la température ordinaire, mais surtout à partir de  $90^\circ$ . Exposé à l'air et à l'humidité, il fond sur les bords, devient jaune, résineux, acide et très amer, et finit par se volatiliser complètement. Il ne peut pas être pulvérisé, mais s'aplatit sous le choc comme la cire, à moins qu'il n'ait été lavé au préalable par l'eau ou l'alcool. Ce corps est sans saveur, mais laisse un arrière-goût de térébenthine. Son odeur est aromatique et rappelle celle de la menthe. Jeté dans l'eau, il tombe au fond et est facilement entraîné par la vapeur d'eau si l'on chauffe. Il est insoluble dans l'eau, assez peu soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, la ligroïne et l'essence de térébenthine.

» La chloruration du sébate de butyle s'opère d'une façon identique, mais avec une plus grande rapidité. Déjà après soixante heures il se forme des cristaux, et cent heures environ sont suffisantes pour terminer l'expérience. Ici le produit formé est beaucoup plus volatil et se sublime entièrement dans les parties supérieures du ballon, d'où on le retire aussi longtemps qu'il se forme, toujours le lendemain après refroidissement. Sa volatilité est telle qu'une quantité assez notable, entraînée par le chlore, a franchi même l'appareil réfrigérant. En le sublimant deux fois, on obtient de grands cristaux sous forme d'arborescence magnifique, dont les parties les plus fines tombent bientôt en poudre et cela même dans le vide.

» Les données de l'analyse s'accordent avec la formule du sébate de butyle perchloré  $C^{10}Cl^{16}O^4(C^4Cl^9)^2$ .

» Cet éther perchloré constitue des prismes hexagonaux d'un blanc de neige. Son point de fusion est situé à  $172^\circ$  et son point d'ébullition vers  $200^\circ$ . Comme saveur et odeur, il n'y a pas de différence bien marquée avec le corps déjà mentionné. Avec les dissolvants, il se comporte de même, sauf qu'il est plus soluble dans l'alcool. Quand on le lave avec beaucoup d'eau, la matière devient cassante et dure après dessiccation <sup>(1)</sup>. »

---

(1) Collège de France, laboratoire de M. le professeur P. Schützenberger.



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'éther cyanacétique*. Note de M. **ALB. HALLER**, présentée par M. Friedel.

« Dans une Communication présentée à l'Académie, dans sa séance du 24 mai dernier, j'ai annoncé que l'éther cyanacétique  $\text{CH}^2 \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$  est susceptible d'échanger de l'hydrogène contre du sodium, pour fournir le composé  $\text{CHNa} \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ .

» Pour obtenir ce dérivé, il suffit de traiter une solution d'éther cyané dans son volume d'alcool absolu par la quantité théorique d'alcoolate de sodium. Il se forme un magma cristallin qu'on dessèche sur des plaques poreuses, sous une cloche à acide sulfurique dans laquelle on fait le vide.

» Ce dérivé est blanc; il est presque insoluble dans l'alcool absolu, soluble dans l'eau qui le décompose. Exposé à l'air, il en attire facilement l'humidité et l'acide carbonique, comme le fait le camphocyanate de soude.

» L'analyse de ce produit a donné les nombres suivants :

Matière desséchée dans le vide.....	0,4018
$\text{SO}^2\text{Na}^2$ obtenu.....	0,2125

		Calculé pour
		$\text{CHNa} \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$
Trouvé.....		
pour 100.		
Na.....	17,14	17,03

» En augmentant, dans la préparation ci-dessus, la quantité d'alcool absolu, de manière à empêcher la précipitation du dérivé sodé, on obtient une liqueur qui permet de préparer, par double décomposition, d'autres composés métalliques. Le dérivé argentique formé dans ces conditions est légèrement jaunâtre et brunit facilement au contact de la lumière. Chauffé au sein de l'eau, il noircit.

» Le sel de cuivre est bleu verdâtre et devient gris, quand on le chauffe avec de l'eau. Le sel de zinc est blanc.

» Il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de faire l'analyse de ces corps; quand on les lave avec de l'eau, pour les débarrasser du sel de soude qui les imprègne, ils se dissocient avec mise en liberté d'éther cyanacétique.

» Traitée par de l'iodure d'éthyle, la solution alcoolique d'éther cyanacétique sodé fournit un dérivé qui passe vers 210°-215°.

» Traité par du chlorure d'acétyle en solution étherée, il donne l'éther acétylcyanacétique  $\text{CH}^3, \text{CO}, \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \diagdown \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ , dont nous préparons, M. Held et moi, un certain nombre de dérivés qui nous permettront de l'identifier avec le même éther préparé par nous au moyen de l'éther acétylacétique sodé et le chlorure de cyanogène.

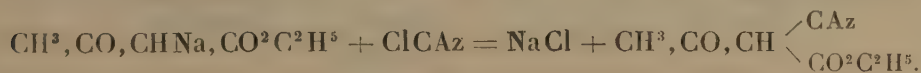
» Je me propose de faire agir sur cet éther cyanacétique sodé les composés  $\text{C}^4\text{H}^{2n+1}\text{I}$  et les chlorures acides, de façon à obtenir les corps  $\text{C}^4\text{H}^{2n+1}, \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \diagdown \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$  et  $\text{C}^4\text{H}^{2n-1}\text{O}, \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \diagdown \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ . »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le cyanacétoacétate d'éthyle de M. W. James.*

Note de MM. ALB. HALLER et ALF. HELD, présentée par M. Berthelot.

« Dans le numéro du mois d'avril dernier du *Journal of the chemical Society* <sup>(1)</sup>, M. W. James donne la description d'un éther cyanacétoacétique, auquel il attribue la formule  $\text{CH}^2\text{CAz}, \text{CO}, \text{CH}^2, \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ .

» L'auteur obtient ce composé par double décomposition entre l'éther chloroacétoacétique et le cyanure de potassium. Les propriétés de ce dérivé cyané, son point de fusion, 26°, 5, nous ont fait supposer que ce corps n'était autre chose que l'acétocyanacétate d'éthyle préparé par nous, il y a cinq ans, en traitant l'éther acétylacétique sodé par du chlorure de cyanogène <sup>(2)</sup>,



» Pour nous assurer de l'identité des deux corps, nous avons donc repris le travail de M. W. James, en nous conformant d'abord exactement aux indications de l'auteur, puis en modifiant légèrement son procédé, par suite de son faible rendement.

» L'éther monochloro-acétoacétique qui a servi de point de départ bouil-

<sup>(1)</sup> Page 287.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, t. XCXV, p. 235, et dans une Thèse de M. Held; Nancy, 1882. *Jahresberichte der Chemie*, 1882, p. 847).

lait de 195° à 197°. 50<sup>gr</sup> de cet éther monochloré sont introduits dans un ballon renfermant 40<sup>gr</sup> de cyanure de potassium finement pulvérisé, et environ 200<sup>cc</sup> d'alcool absolu.

» La double décomposition commence déjà à froid et le liquide s'échauffe graduellement pendant deux à trois heures. On achève la réaction au bain-marie, et on chasse l'alcool par distillation. Le résidu est repris par l'eau, acidulé par de l'acide sulfurique, puis épuisé à l'éther. La solution, desséchée sur du chlorure de calcium, est débarrassée de l'éther par distillation. Le liquide qui reste, et qui est constitué par de l'éther cyané brut, est rectifié dans le vide. Une nouvelle rectification est nécessaire pour obtenir un produit pur. On obtient ainsi, pour les quantités de matières employées ci-dessus, environ 10<sup>gr</sup> de produit pur, rendement de beaucoup supérieur à celui indiqué par M. W. James.

» Le corps ainsi préparé présente tous les caractères de notre éther acétylcyanacétique. Il distille vers 119°, sous une pression de 15<sup>mm</sup> à 20<sup>mm</sup>, et se condense dans le récipient sous la forme d'un liquide incolore se prenant souvent en une masse d'aiguilles fondant à 26°. Une fois fondu, il recrystallise difficilement, à moins d'abaisser la température vers 0°. Comme l'éther acétylcyanacétique, il donne, avec les persels de fer, une coloration rouge foncé.

» Nous avons préparé son sel de potasse et son sel de chaux, qui ont été comparés aux sels correspondants de l'éther acétylcyanacétique.

» *Sel de potassium* préparé avec l'éther de M. W. James. — On sature l'éther pur avec du carbonate de potasse. Cristallisé dans l'alcool absolu, il se présente sous la forme de fines aiguilles groupées en étoile.

» Analyse :

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> KAzO <sup>2</sup> .
K.....	{ 20,01 19,64 }	20,20

» *Sel de potassium* préparé avec notre éther. — Même forme cristalline.

» Dosage du potassium :

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> KAzO <sup>2</sup> .
K.....	{ 19,98 20,06 }	20,20

» *Sel de calcium* de l'éther de M. W. James. — On neutralise l'éther avec du carbonate de calcium et l'on fait cristalliser dans l'alcool à 70°.



» Sel desséché à 130°-140° :

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour (C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> AzO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> Ca.
Ca .....	$\left\{ \begin{array}{l} 11,46 \\ 11,35 \end{array} \right\}$	11,49

» Eau de distillation :

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour (C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> AzO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> Ca, 3 H <sup>2</sup> O.
H <sup>2</sup> O.....	13,25	13,43

» *Sel de calcium* obtenu dans les mêmes conditions avec notre éther.

» Sel desséché à 130°-140° :

Pour 100.	Trouvé.	
Ca.....	$\left\{ \begin{array}{l} 11,46 \\ 11,29 \end{array} \right\}$	au lieu de 11,49 qu'exige la théorie.

» Eau de cristallisation :

Pour 100.	Trouvé.	
H <sup>2</sup> O.....	13,50	au lieu de 13,43 qu'exige la théorie.

» De l'ensemble de ces déterminations, il est permis de conclure que les deux éthers sont identiques et qu'ils ont pour formule



» La formation de ce dérivé cyané, aux dépens de l'éther monochloro-acétoacétique, conduit aussi à admettre pour ce dernier la formule de constitution CH<sup>3</sup>, CO, CHCl, CO<sup>2</sup>C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>, ce qui en fait un dérivé α-chloré, et non celle admise par l'auteur CH<sup>3</sup>, Cl, CO, CH<sup>2</sup>, CO<sup>2</sup>C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>. »

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur le dosage de la fécule dans les tubercules de la pomme de terre.* Note de M. AIMÉ GIRARD, présentée par M. Schlœsing.

« La valeur des pommes de terre destinées aux travaux industriels (distillerie et féculerie) dépend expressément de leur richesse en fécule; la détermination de cette richesse, cependant, ne saurait, avec les procédés habituellement employés, être à la fois assez précise et assez rapide. Le procédé du râpage auquel, souvent encore, on recourt aujourd'hui entraîne

des pertes considérables; plus exact, celui qui consiste dans la mesure de la densité expose cependant encore à des erreurs qui souvent dépassent 1 pour 100, et, seul, le procédé de la saccharification possède une précision satisfaisante; mais ce procédé est long et ne peut convenir à des essais courants.

» Pour satisfaire aux exigences de recherches que je poursuis sur la culture de la pomme de terre industrielle, j'ai été conduit à combiner un procédé qui, basé sur l'absorption, par la fécule convenablement hydratée, d'une proportion d'iode constante, réunit, je crois, les conditions de précision et de rapidité auxquelles je faisais tout à l'heure allusion.

» Payen d'abord, M. Bondonneau ensuite, ont établi que la capacité d'absorption de l'amidon soluble pour l'iode est constante; M. Bondonneau a fixé à 0<sup>gr</sup>, 157 le poids d'iode qu'absorbe 1<sup>gr</sup> d'amidon soluble.

» Mais ce n'est pas seulement d'amidon solubilisable que les grains de matière amylacée sont composés, et soit que, avec Nægeli, on les considère comme formés de granulose et d'amylose, soit que, avec M. Bourquelot, on admette à leur composition un plus grand nombre d'hydrates de carbone, on n'en est pas moins placé en face de ce fait pratique : que, sous l'influence de divers réactifs, certaines parties du grain se solubilisent, tandis que certaines autres résistent à la solubilisation. Malgré tout, cependant, on voit celles-ci se gonfler sous cette influence et devenir aptes à absorber des quantités d'iode inférieures, sans doute, à celles qu'absorbe l'amidon soluble, mais importantes cependant.

» J'ai pensé que, pour ces parties comme pour les premières, la faculté d'absorption devait être constante et que, par suite, à chaque matière amylacée entière devait appartenir, après dilatation, un coefficient d'absorption personnel et constant.

» C'est sur la fécule de pomme de terre que j'ai, en premier lieu, cherché à vérifier cette hypothèse. Habilement secondé par mon préparateur particulier, M. Grondard, et après avoir, par de longs tâtonnements, établi les conditions pratiques du procédé, j'ai soumis à l'action de l'iode divers échantillons de fécule, les uns pris dans le commerce, les autres préparés dans mon laboratoire.

» Délayée d'abord dans l'eau froide, la fécule, prise en général sous le poids de 2<sup>gr</sup>, a été gonflée, tantôt par la potasse faible, tantôt par la liqueur ammonio-cuivrique, le produit saturé largement par l'acide acétique, et enfin essayé à l'aide de solutions d'iode titrées jusqu'à ce qu'une goutte déposée sur un papier amidonné y laissât une trace bleue.

» J'ai, dans ces conditions, obtenu pour les quantités d'iode absorbées par 1<sup>gr</sup> de fécule anhydre les nombres suivants :

0<sup>gr</sup>, 119 (2 fois), 0<sup>gr</sup>, 120 (4 fois), 0<sup>gr</sup>, 122 (10 fois), 0<sup>gr</sup>, 123 (8 fois);

c'est le nombre 0<sup>gr</sup>, 122 qu'il convient d'adopter comme moyenne.

» Le procédé de dosage de la fécule que j'ai basé sur cette détermination consiste à mettre un poids connu de pommes de terre râpées en contact, d'abord avec une solution chlorhydrique faible qui rende la cellulose du tissu végétal aisément attaquable, puis avec une quantité de liqueur ammonio-cuivrique suffisante pour, d'une part, dissoudre cette cellulose et, d'une autre, gonfler la fécule, à sursaturer par l'acide acétique et enfin à traiter le mélange acidulé par une solution normale d'abord, puis décime d'iode dans l'iodure de potassium.

» J'indiquerai rapidement les conditions pratiques du procédé.

» *Échantillonnage.* — Sur 2<sup>kg</sup> environ de tubercules, on détache des fuseaux formant un poids de 300<sup>gr</sup> à 400<sup>gr</sup> au total; l'échantillon est râpé finement; on en pèse 25<sup>gr</sup> qu'on loge dans un flacon de 750<sup>cc</sup>.

» *Acidulation.* — Sur ces 25<sup>gr</sup>, on verse 50<sup>cc</sup> d'acide chlorhydrique à  $\frac{2}{1000}$  et on laisse deux ou trois heures en contact.

» *Gonflement de la fécule.* — On y emploie la liqueur ammonio-cuivrique; celle-ci doit avoir été préparée en dissolvant l'oxyde dans l'ammoniaque, afin d'éviter la présence des nitrites; on en verse 100<sup>cc</sup> sur le produit acidulé, et on laisse en contact toute une nuit; le lendemain matin, on sursature largement par l'acide acétique: le mélange est prêt alors à essayer.

» *Titrage.* — La liqueur normale s'obtient en dissolvant dans 1<sup>lit</sup> d'eau  $\frac{126^{\text{gr}},2}{4} = 31^{\text{gr}},05$  d'iode sublimé et sec avec 4<sup>gr</sup> d'iodure de potassium pur; elle est telle que 10<sup>cc</sup> correspondent à 0<sup>gr</sup>,25 de fécule, soit 1 pour 100, puisque le titrage a lieu sur 25<sup>gr</sup>, la liqueur décime correspondant à 0<sup>gr</sup>,025, soit 0,1 pour 100.

» Par un essai préparatoire et à l'aide de la liqueur normale seule, versée par 10<sup>cc</sup>, on détermine, à 1 pour 100 près, la proportion de fécule; puis, par un deuxième essai, en fixant à l'aide de la liqueur décime le point de saturation, on serre le dosage à 0,1 pour 100. Ce point de saturation est, d'ailleurs, très facile à saisir; vers la fin de l'opération, et à chaque addition nouvelle de liqueur décime iodée, on enlève à la baguette, après avoir agité, une goutte du mélange tenant en suspension l'iodure d'amidon pré-



cipité, on dépose cette goutte sur un papier empesé sec, et on lave aussitôt; si l'iode est en excès, le papier se montre coloré en bleu.

» Aux chiffres ainsi obtenus, il convient, d'ailleurs, d'apporter une correction; celle-ci est rendue nécessaire d'un côté par la dilution du mélange, d'un autre par la consommation d'iode afférente aux matières protéiques dont la pomme de terre contient de 1,5 à 2 pour 100. Des recherches que j'ai faites à ce sujet, il résulte que, pour faire cette correction, il est nécessaire d'abaisser le titre trouvé de 0,5 de fécule pour 100 de tubercules soumis au titrage. »

CHIMIE AGRICOLE. — *L'azote organique dans les engrais chimiques composés.*

Note de M. GASSAUD, présentée par M. Cahours.

« Depuis que le commerce des engrais chimiques a pris une grande importance, des difficultés s'élèvent fréquemment entre les vendeurs et les acheteurs au sujet de la nature de la matière qui a fourni l'azote organique.

» Les engrais fabriqués avec du sang ou des déchets de viande desséchés, considérés comme se décomposant beaucoup plus rapidement que ceux qui contiennent du cuir ou de la corne, sont d'un prix plus élevé.

» Il serait à désirer qu'une méthode précise permit de reconnaître dans un engrais ces différentes matières, aussi bien dans l'intérêt des acheteurs que dans celui des fabricants honnêtes.

» Une difficulté de ce genre nous ayant été soumise, on nous demandait :

» I. L'azote organique de l'engrais, objet du litige, est-il fourni par du cuir, du sang, de la viande ou toute autre matière?

» II. Quelles sont les réactions dont on s'est servi pour caractériser ces différentes substances?

» III. La distinction entre elles est-elle possible et peut-on, en particulier, confondre le cuir avec la viande?

» Pour la résoudre, en dehors des caractères organoleptiques (odeur) et de l'examen microscopique, du reste peu concluant, nous avons eu recours à la calcination à basse température, au traitement par différents acides, pour examiner les colorations des liqueurs et des précipités; au traitement par le citrate d'ammoniaque, pour connaître la quantité d'azote organique soluble dans ce réactif; des différentes matières étudiées comparativement, savoir l'engrais lui-même, le cuir, la corne, la viande, le sang et la laine.

» L'odeur nous avait tout d'abord fait présumer que l'engrais contenait du cuir; mais nos recherches, bien que semblant confirmer notre idée, ne l'établissaient pas d'une façon indiscutable.

» Nous avons alors songé que, si l'engrais contenait du cuir, il y avait lieu de penser que c'étaient des résidus de cuirs tannés, que, par conséquent, nous pourrions y retrouver du tannin plus ou moins détruit ou transformé toutefois, car la matière paraissait avoir été portée à haute température.

» Nous avons donc épuisé à l'eau bouillante l'engrais, le cuir et les autres matières; en même temps nous prenions pour terme de comparaison une solution de tannin : nous avons obtenu les résultats suivants :

	Par le perchlorure de fer.	Par le bichromate de potasse.	Par l'acétate de fer.	Par la fuchsine.
Engrais....	{ Précipité gris coloré en bleu. }	Précipité brun.	{ Précipité violet bleuâtre foncé. }	Précipité rouge.
Cuir.....	{ Précipité bleu noir..... }	Précipité brun.	{ Précipité violet bleuâtre foncé. }	Précipité rouge.
Tannin....	{ Précipité bleu noir..... }	Précipité brun.	{ Précipité bleu noir..... }	Précipité rouge.

» Les autres matières, cornes, viande, sang, n'ont rien donné.

» Nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant de signaler cette manière de reconnaître, par la présence du tannin, plus ou moins modifié dans un engrais, si l'azote organique qu'il contient provient du cuir ou d'une autre matière. »

THÉRAPEUTIQUE. — *Sur l'emploi thérapeutique du chlorhydrate neutre de quinine.* Note de M. A. CLERMONT, présentée par M. Debray.

« Le chlorhydrate basique de quinine employé aujourd'hui en Thérapeutique présente l'inconvénient de nécessiter vingt-deux fois son poids d'eau pour se dissoudre. Le chlorhydrate neutre au contraire se dissout, comme on le sait, *dans son poids d'eau*; mais son obtention présente quelques difficultés, si on veut le préparer par dissolution de la quinine dans un excès d'acide chlorhydrique.

» Je le prépare facilement de la manière suivante : je fais dissoudre dans la quantité convenable d'eau distillée, d'une part, 1<sup>re</sup> de sulfate de quinine neutre (548<sup>gr</sup>) et, d'autre part, 2<sup>de</sup> de chlorure de baryum sec

(208<sup>gr</sup>) (1), et mélange les deux liquides; après séparation du sulfate de baryte formé, la liqueur évaporée au-dessous de 100° abandonne à l'état solide le chlorhydrate neutre de quinine. La dissolution franchement amère de ce sel *n'a pas de saveur caustique*; cette propriété le désigne à l'attention des médecins, tant au point de vue de l'absorption par la méthode hypodermique que par la voie stomacale. »

ANATOMIE. — *Sur la morphologie des fibres musculaires chez les Échinorhynques.*

Note de M. R. RÖHLER, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

« J'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie, dans une séance précédente, une Note relative au système musculaire des *Echinorhynchus heruca* et *gigas*. Dans ces deux espèces, les parties élémentaires de ce système, les fibres musculaires, présentent une constitution très différente et il convient d'en rechercher la valeur morphologique. Une étude comparative de ces éléments chez quelques espèces d'Échinorhynques permet d'arriver à une conception très rationnelle du système musculaire de ces vers, et de se rendre compte de l'évolution et des modifications qu'ont subies ces éléments pour atteindre la disposition compliquée qu'ils présentent chez l'*E. gigas*. Nous examinerons successivement les éléments musculaires des *E. heruca*, *proteus* et *gigas*, espèces chez lesquelles ils offrent des degrés de complication très divers.

» La couche musculaire transversale de l'*E. heruca* consiste en cellules volumineuses, disposées sur un seul rang, et dans lesquelles la région externe, différenciée en substance contractile, renferme un grand nombre de fibrilles serrées, tandis que la région interne conserve sa constitution protoplasmique primitive et contient le noyau. La fibre musculaire a donc ici la valeur d'un faisceau primitif. Au contraire, dans la couche longitudinale, les fibrilles forment trois ou quatre groupes distincts dans chaque cellule, chaque groupe constituant une fibre longitudinale tubuleuse. Dans les deux couches, les cellules présentent une portion très notable de protoplasma non transformée en substance contractile; mais la fibre longitudinale, qui correspond à une portion de faisceau primitif seulement, n'a pas une valeur morphologique aussi élevée que la fibre transversale.

» Chez l'*E. proteus*, chaque cellule musculaire renferme un nombre

---

(1) On ajoute un léger excès de sulfate pour éliminer absolument la baryte.



assez considérable de groupes distincts de fibrilles, de vingt à trente et plus, qui sont plongés dans le protoplasma, lequel est d'ailleurs assez réduit. Les cellules musculaires, moins nombreuses que chez l'*E. heruca*, sont peu distinctes les unes des autres, mais on peut toujours évaluer leur nombre et leur étendue par le nombre et la disposition des noyaux. Les fibres musculaires de l'*E. proteus* sont donc encore des portions de faisceaux primitifs, mais d'une valeur morphologique moins élevée que les fibres longitudinales de l'*E. heruca*, puisque, dans cette espèce, chaque cellule forme seulement quelques groupes de fibrilles, tandis que chez l'*E. proteus* elle en renferme un nombre plus élevé. Ici encore, la nature du tissu qui enveloppe les fibres est évidente : il représente la portion du protoplasma non transformée en substance contractile.

» Chez l'*E. gigas*, les cellules musculaires sont énormes et peu nombreuses, comme l'a montré Schneider. Chaque cellule renferme un nombre infiniment grand de groupes de fibrilles formant des éléments à structure compliquée, les fibres, qui sont plongées dans un tissu que Schneider a appelé *neuro-sarcoleme*, Leuckart *Bindesubstanz*, et qu'à cause de ses caractères, et par analogie avec les autres espèces, nous devons considérer comme du protoplasma non transformé en substance contractile. Les fibres musculaires de l'*E. gigas* sont donc des portions de faisceaux primitifs, mais d'une moindre valeur encore que celles de l'*E. proteus*.

» J'ai montré que les lignes latérales et médianes de l'*E. gigas* étaient réellement constituées par une série d'expansions développées par la paroi des fibres transversales : ces formations ont été comparées autrefois aux expansions musculaires de certains Nématodes, de l'*Ascaris*, par exemple. Or il est évident que ces expansions, ayant à la vérité quelque ressemblance, ont une signification bien différente dans les deux groupes. Chaque expansion musculaire du Nématode est en effet une cellule considérablement accrue et dont la région périphérique seule a formé de la substance contractile ; la fibre musculaire du Nématode a donc la valeur d'un faisceau primitif, comme la fibre transversale de l'*E. heruca*. Aussi l'expansion que développe une fibre de l'*E. gigas*, qui n'est qu'une portion de faisceau primitif, ne saurait être homologuée à l'expansion musculaire d'un *Ascaris*. On ne peut, en effet, songer à considérer les expansions de l'*E. gigas* comme correspondant chacune à une cellule dont la région périphérique aurait développé une fibre transversale : on se trouverait ainsi conduit à admettre que les fibres transversales ont une valeur complètement différente de celle des fibres longitudinales. Les fibres transversales, en effet,

développent seules ces expansions qui manquent aux fibres longitudinales : celles-ci restent donc des portions de faisceau primitif, tandis que chaque fibre transversale correspondrait à un faisceau primitif tout entier. Or, dans les deux couches, la disposition des noyaux musculaires est très semblable, et ceux-ci ne sont pas plus nombreux dans l'une que dans l'autre. La substance interposée aux fibres longitudinales étant un reste de protoplasma, si l'on admettait que chaque fibre transversale est un faisceau développé sur le bord d'une cellule, quelle signification pourrait-on accorder à la substance dans laquelle plongent les fibres transversales ?

» En nous élevant successivement de l'*E. heruca* à l'*E. proteus* et à l'*E. gigas*, nous voyons les cellules musculaires devenir de plus en plus grandes, et former dans leur protoplasma des groupes de plus en plus nombreux de fibrilles, groupes dont chacun est appelé communément une fibre musculaire. Nous constatons que l'évolution s'effectue graduellement et nous arrivons à une conception très simple et très rationnelle des modifications que subissent ces éléments. Il n'y a donc pas lieu de s'arrêter à des ressemblances purement extérieures qui conduiraient à une hypothèse dans laquelle on se trouverait fort embarrassé pour comparer les dispositions reconnues chez l'*E. gigas* lui-même et chez les espèces voisines.

» D'ailleurs, chercher à expliquer le système musculaire de l'*E. gigas* par une comparaison avec les Nématodes, c'est admettre entre les Échinorhynques et les Nématodes une parenté qui n'est nullement prouvée. Il paraît certain que les Échinorhynques ne descendent pas plus des Nématodes que des Trématodes. Les Acanthocéphales renferment en effet un genre très remarquable, le *Paradoxites*, dont Lindemann a donné une description très incomplète, mais suffisante cependant pour montrer l'importance de ce genre. Dans l'état actuel de la Science, on peut croire qu'une étude approfondie du *Paradoxites* pourra seule fournir des renseignements sur la descendance des Échinorhynques. »

MÉDECINE. — *Étiologie de la diphtérie. Transmission par les poussières atmosphériques. Influence des fumiers, des dépôts de chiffons ou de paille. Rôle de la volaille préalablement infectée.* Note de M. J. TEISSIER, présentée par M. Marey.

« Dans les études que nous poursuivons à Lyon depuis 1880, sur les voies de propagation des grandes maladies contagieuses, nous nous

sommes particulièrement attaché à la recherche des conditions qui président à la diffusion du germe diphtéritique.

» Lyon présente en effet, pour cette étude, un terrain spécialement favorable : la diphtérie y est une maladie neuve, en quelque sorte, bien qu'en progrès régulier ; les décès qu'elle occasionne sont encore assez rares (en moyenne 126 par année) ; aussi chaque cas peut-il être rigoureusement analysé, et les causes apparentes de l'éclosion du mal suffisamment isolées.

» En procédant de cette sorte, nous avons pu réunir un nombre important d'observations de diphtérie très complètes au point de vue de la donnée étiologique et en tirer des conclusions qui nous semblent assez rigoureuses pour mériter l'attention.

» D'après l'ensemble de ces recherches nous croyons pouvoir avancer « que la diphtérie est une maladie surtout infectieuse, dont le germe (baccille de Lœfflers ou de Cornil), transmis par l'intermédiaire des *poussières atmosphériques*, a pour voie d'absorption essentielle les organes respiratoires. Les poussières émanées des fumiers, dépôts de chiffons ou de paille sont particulièrement suspectes, ceux-ci constituant d'excellents milieux de culture pour le germe pathogène ; les pigeons et la volaille semblent être les agents les plus actifs de l'ensemencement de ces différents milieux infectieux. »

» Ces notions étiologiques ont une importance considérable au point de vue de la prophylaxie générale, et fournissent une indication précieuse pour l'orientation des recherches ultérieures.

» Voici d'ailleurs les faits sur lesquels nous appuyons ces assertions.

» La diphtérie, à Lyon tout au moins, est une maladie rarement directement contagieuse ; dans ces trois dernières années, où 180 cas ont été soigneusement examinés, la contagion directe, dans le sens absolu et rigoureux du mot, n'a été retrouvée que 10 fois environ (2 fois sur 61 cas en 1884) ; les cas hospitaliers développés intérieurement sont exceptionnels ; les cas isolés sont la règle. Il faut donc rechercher ailleurs la source de l'infection.

» Les belles recherches de Klebs qui nous ont été communiquées à Zurich en 1883 nous ont montré la voie ; elles nous prouvaient que la diphtérie a pour voie d'introduction habituelle la muqueuse des conduits respiratoires (expériences décisives) et pour agent les poussières charriées par l'atmosphère (à Zurich la diphtérie se développe en effet de préférence les lendemains de balayage de la ville, et sur le trajet suivi par les tombereaux qui en emportent les résidus).



» Nous avons poursuivi, à Lyon, des recherches analogues, et nous avons retrouvé très fréquemment dans le voisinage, souvent sous la fenêtre même de la chambre du diphtéritique, des fumiers, des dépôts de chiffons ou de paille susceptibles de donner naissance à ces poussières (18 fois sur 46 faits soigneusement analysés en 1885). Mais, pour transmettre la diphtérie, ces poussières doivent être chargées du microbe pathogène; les milieux d'où elles émanent doivent avoir été préalablementensemencés.

» *Les volailles, poules et pigeons, susceptibles de contracter la diphtérie sont très probablement les agents de cet ensemencement.*

» 1<sup>o</sup> Les exemples de transmission de la diphtérie de la volaille à l'homme, et inversement, sont indiscutables (faits personnels, faits de Delthil, expériences d'Emmerich, de Munich);

» 2<sup>o</sup> Dans un certain nombre de cas (14 sur 27) où nous avons vu la diphtérie naître à côté de dépôts de fumiers, de chiffons ou de paille, ceux-ci étaient remués par des poules ou des pigeons.

» 3<sup>o</sup> Dans trois de ces cas, nous avons pu remonter à la maladie de la volaille.

» De plus, parmi les cas venus de l'extérieur et admis dans nos hôpitaux, cas presque toujours isolés et développés en dehors de toute espèce de contact pathologique, il est rare qu'il s'en soit présenté un qui n'ait pas pris naissance à côté de la basse-cour, d'un tas de fumier foulé par des poules, de dépôts de paille, etc. Nous en avons publié des exemples démonstratifs.

» Nous ne pouvons entrer ici dans le détail des causes adjuvantes qui agissent sur l'individu et favorisent sa réceptivité : dans cet ordre de faits, le refroidissement occupe le premier rang (79 fois sur 132 cas); nous tenons cependant à faire remarquer que l'*humidité de l'air* constitue sans aucun doute une condition extrêmement propice à la pullulation des germes de la diphtérie et à leur dissémination. Les graphiques que nous avons publiés depuis 1881, et qui figurent dans le volume que nous avons adressé à l'Académie, suffisent pour le prouver. »

MÉTÉOROLOGIE. — *La périodicité des perturbations magnétiques et la période solaire.* Note de M. CH.-V. ZENGER. (Extrait.)

« J'ai énoncé, en 1878, une loi générale qui se rapporte aux perturbations atmosphériques et magnétiques et aux mouvements planétaires et

cométaires (*Comptes rendus*, 1882). J'y ai trouvé une périodicité égale à la durée de la demi-rotation solaire. Plus tard, j'ai reconnu la simultanéité des aurores boréales et du passage des essaims d'étoiles filantes périodiques et j'ai insisté sur leur relation avec les perturbations électriques et magnétiques terrestres.

» Le directeur de l'observatoire central physique de Pawlovsk, M. Wild, a montré que les grandes perturbations magnétiques de 1880 et 1881 avaient été simultanées pour le globe entier; il en résulte qu'une cause extra-terrestre agit au même moment sur le potentiel du globe et produit à la fois les perturbations magnétiques, les courants terrestres et les aurores boréales.

» MM. Wild et Mascart ont eu la complaisance de m'envoyer les résumés des observations magnétiques faites à l'observatoire du Parc Saint-Maur et à l'observatoire de Pawlovsk, et, en étudiant les données très précises des tracés magnétiques, j'ai trouvé des résultats qui intéressent la Météorologie générale.

» J'ai dressé une Table qui donne les jours de demi-rotations solaires accomplies depuis le jour du périhélie de notre planète, les dates des passages d'essaims d'étoiles filantes et de bolides, ainsi que les dates des perturbations principales observées à Pawlovsk ( $59^{\circ}41'13''$ , 3 N. et  $30^{\circ}29'0''$  E. de Greenwich) en 1878 et les observations des enregistreurs magnétiques du Parc Saint-Maur en 1883-1884.

» On peut voir, à la simple inspection, que :

» 1° Les dates des perturbations magnétiques coïncident sensiblement ou avec les jours de la période solaire, ou avec les jours du passage des essaims périodiques d'étoiles filantes, dans des lieux très éloignés l'un de l'autre, et, pour l'année d'activité minima du Soleil 1878, aussi bien que pour l'année d'activité extraordinaire 1883-1884.

» 2° Il se forme des groupes de jours de perturbations magnétiques autour des jours de la période solaire et ils se rapprochent parfois beaucoup des jours du passage des essaims d'étoiles filantes.

» 3° La moyenne des intervalles des perturbations principales en France et en Russie montre une même périodicité de  $12\frac{1}{2},6$  à peu près, la durée de la demi-rotation solaire étant à l'équateur de  $12\frac{1}{2},5935$  d'après M. Faye. Je pense que l'action électrique du Soleil se manifeste comme cause principale, et l'action électrique entre la Terre et les nuages cosmiques comme cause secondaire des perturbations magnétiques. »



M. CARL HAMM confirme les indications qu'il a communiquées dans la dernière séance sur la puissance explosive et sur la sécurité de l'emploi de la bellite, en envoyant les procès-verbaux d'expériences qui ont été faites par M. le professeur Clève, de l'Université d'Upsal, et par des officiers d'Artillerie suédois et norvégiens.

A 5 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures un quart.

J. B.

---

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

---

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 31 MAI 1887.

( Suite. )

*Contribution à l'anatomie pathologique du choléra asiatique; par MM. A. KELSCH et L. VAILLARD.* Paris, G. Masson, 1885; br. in-8°. (Renvoi au concours Bréant.)

*Nouveau manuel de la garde-malade; par le D<sup>r</sup> EDGAR BÉRILLON.* Paris, Delahaye et Lecrosnier, 1885; in-12. (Renvoi au concours Bréant.)

*L'Œuvre scientifique de Paul Bert, par le D<sup>r</sup> EDGAR BÉRILLON.* Paris, Picard-Bernheim; br. in-12. (Renvoi au concours Montyon, Physiologie expérimentale.)

*Hypnotisme expérimental. La dualité cérébrale et l'indépendance fonctionnelle des deux hémisphères cérébraux; par EDGAR BÉRILLON.* Paris, Delahaye et Lecrosnier, 1884; in-8°. (Renvoi au concours Lallemand.)

*Contribution à l'étude de la maladie dite Pied de Madura, considéré comme une trophonévrose; par le D<sup>r</sup> LIBOUROUX.* Rochefort, 1886; br. in-4°. (Renvoi au concours Lallemand.)

*Recherches sur le bacille typhique et l'étiologie de la fièvre typhoïde; par MM. CHANTEMESSE et F. WIDAL.* Paris, G. Masson, 1887; br. in-8°. (Renvoi au concours Bréant.)

*Anatomie pathologique des néoplasmes primitifs de la vessie. Déductions cliniques et opératoires.* Mémoire manuscrit, par le D<sup>r</sup> CLADO. (Renvoi au concours Godard.)



*Balistique extérieure.* Mémoire manuscrit, par M. PETICOL. (Renvoi au concours du prix extraordinaire de six mille francs.)

*La distribution de la chaleur à la surface du globe.* Mémoire manuscrit, par WILHELM ZEUKER. (Renvoi au concours du prix Gay.)

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 6 JUIN 1887.

*Histoire des Sciences mathématiques et physiques; par M. MAXIMILIEN MARIE; T. XI : de Fourier à Arago.* Paris, Gauthier-Villars, 1887; in-8°.

*Sur la nécessité d'une réglementation générale de l'industrie des explosifs; par M. LÉON FAUCHER.* Paris, G. Masson, 1887; br. in-8°. (Deux exemplaires.) (Présentée par M. le baron Larrey.)

*Quelques considérations sur les hémorragies dites supplémentaires; par le Prof. SIRUS-PIRONDI et le D<sup>r</sup> CONSTANTIN ODDO.* Marseille; br. in-8°. (Présentée par M. le baron Larrey.)

*L'amputation du membre supérieur dans la contiguïté du tronc (amputation interscapulo-thoracique); par PAUL BERGER.* Paris, G. Masson, 1887; in-8°. [(Présenté par M. le baron Larrey.) (Renvoi au concours Montyon, Médecine et Chirurgie.)]

*Cours de Chimie; par ARMAND GAUTIER; T. II : Chimie organique, fasc. II.* Paris, F. Savy, 1887; in-8°.

*Catalogue des Trogides décrits jusqu'à ce jour; par ALFRED PREUDHOMME DE BORRE.* Gand, 1886; br. in-8°.

*Archives de Médecine et de Pharmacie militaires; T. VIII.* Paris, Victor Rozier, 1886; in-8°.

*On the nature of snake-poison; by sir JOSEPH FAYRER.* London, 1884; br. in-8°. (Présentée par M. le baron Larrey.)

*On the origin, habits and diffusion of cholera and what may be done to prevent or arrest its progress and to mitigate its ravages; by J. FAYRER.* London, 1886; br. in-8°. (Présentée par M. le baron Larrey.)

*Elephantiasis Arabum; by sir J. FAYRER and d'ARCY POWER.* London, 1879; br. in-8°. (Présenté par M. le baron Larrey.)

*Proceedings of the royal Society; Vol. XLII, n° 253; br. in-8°.*

*Die Meteorologie der Sonne und die Wetter-Prognose des Jahres 1886; von Professor K.-W. ZENGER.* Prag, 1887; br. in-8°.

*Schriften der physikalisch-ökonomischen Gesellschaft zu Königsberg I. Pr.; Siebenundzwanzigster Jahrgang, 1886.* Königsberg, in Commission bei Koch et REIMER. 1887; in-4°.

*Den norske Nordhavs-Expedition, 1876-1878; XVII: ZOOLOGI. Alcyonida; ved D. C. DANIELSEN. Christiania, 1887; in-f°.*

# ERRATA.

(Séance du 31 mai 1887.)

Pages 1530-1531, les deux alinéas *Je possède des coupes....* et *Quant à la proportion....* doivent être intercalés au bas de la page 1529, avant le § II.